

REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULIARE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab, Blida 1



Faculté des Sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'Etudes en vue de l'obtention du Diplôme de Master en

Physico-Chimie des Milieux Dispersés et des

Formulations

Présenté par :

M<sup>lle</sup> TALBI CHAMIA FATMA ZOHRA

M<sup>lle</sup> BENTAIBA KHADIDJA

THEME

**Influence de la méthode de préparation par ultrasons sur  
les propriétés physiques des catalyseurs NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Soutenu le 27/10/2016, devant le jury composé de:

Mr R.AIAD	M.A.A	U.S.D.B	Président
Mr A.BOULAHOUACHE	M.A.A	U.S.D.B	Examineur
Pr N.SALHI	Professeur	U.S.D.B	Directeur de mémoire

Blida 2016

MA-540-133-1

## Remerciements

*Nous adressons en premier lieu notre reconnaissance à DIEU tout puissant, pour nous avoir donné la force et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Ce manuscrit a été réalisé au laboratoire pédagogique du département de chimie à la Faculté des sciences, de l'université de Saad Dahleb Blida 1.*

*Nous remercions Madame N.SALHI, Professeur à l'université de BLIDA 1 d'avoir accepté d'encadrer ce travail. Nous la remercions également pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, ses longues discussions constructives et ses encouragements durant la préparation de ce manuscrit.*

*Nous adressons particulièrement nos remerciements les plus sincères à Monsieur A.BOULLAHOUACHE, Maître assistant à l'université de BLIDA 1 qui a accepté de juger ce travail. Nous le remercions très chaleureusement pour son efficacité, ses discussions ses encouragements, ses nombreux conseils et ses qualités humaines et surtout pour avoir été toujours disponible.*

*Nous remercions également Monsieur R.AIAD d'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous remercions Monsieur M.BENAMAR, Professeur à l'université de BLIDA 1 et directeur du laboratoire de physique fondamentale et appliquée pour sa collaboration efficace en acceptant d'analyser nos échantillons par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et XRF (Spectroscopie de Fluorescence X).*

*Nous remercions aussi nos enseignants qui ont contribué énormément à notre formation à l'Université de BLIDA.*

*Nous remercions nos parents qui ont été là pour nous motiver et nous diriger pendant tout notre parcours universitaire.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes chers parents, qui ont tout sacrifié pour mon bien et  
qui ont éclairé ma route par leur compréhension, leur  
soutien et les plus chers ma mère et mon père.*

*A mes sœurs (Amel, Soumeya et Nour el-houda aida) et  
mon frère (Zine el-abidine).*

*A tout ma famille.*

*A mes amis (Samia, Nour el-houda) et surtout Ma  
camarade Khadidja pour la sœur agréable qu'elle était et  
qui restera pour moi.*

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce  
Projet soit possible.*

*Talbi Chamia Fatma Zohra*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents, Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mes sœurs et mes frères: Imane, Salma, Amine et Hamza.*

*A mes amies et mes camarades.*

*Ma camarade Chamia pour la sœur agréable qu'elle était et qui restera pour moi.*

*A toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.*

*Bentaiba Khadidja*

## Résumé

Ce travail a essentiellement porté sur l'influence de la méthode de préparation par imprégnation humide combinée à une agitation sous ondes vibrationnelles par ultrasons sur les propriétés physiques des catalyseurs à base de nickel déposés sur alumine alpha  $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ces solides catalytiques seront ultérieurement testés dans la réaction de vaporeformge du méthane.

Pour cela, nous avons préparé deux séries de solides catalytiques à base de nickel  $x\%\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x=5,10$ ) par voie d'imprégnation humide avec agitation classique et par voie d'imprégnation humide avec agitation sous ultrasons. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que: la Spectroscopie d'Absorption Atomique (AAS), la Spectroscopie de Fluorescence X, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des Rayons X(DRX), la Taille des particules, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les résultats obtenus par Fluorescence X ont montré que le pourcentage massique en oxyde de nickel obtenu est proche au pourcentage massique théorique.

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et identiques pour les deux séries de catalyseurs.

Comme attendu, seules les phases  $\text{NiO}$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ont été détectées par DRX pour les deux séries de catalyseurs.

Les tailles des particules obtenues pour les catalyseurs préparés par ultrasons et calculées selon la formule empirique de Debye SCHERRER ou par l'appareil sont inférieures à celles des tailles des particules obtenues pour les catalyseurs préparés par imprégnation avec agitation classique. Ce résultat dénote la présence de petites particules de  $\text{NiO}$  finement dispersées sur le support alpha alumine.

Une morphologie caractéristique à l'alumine stratifiée en feuillets a été mise en évidence par Spectroscopie Electronique à Balayage MEB pour les deux séries de catalyseurs. Les particules de  $\text{NiO}$  obtenues par la méthode ultrasons semblent être plus éparées que celles obtenues par imprégnation classique, traduisant ainsi une bonne dispersion de  $\text{NiO}$  sur le support.

**Mots clés** : Catalyseur, Nickel,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Imprégnation, Ultrasons, Vibrations.

## **Abstract:**

This work is essentially focused on the influence of the wet impregnation method of preparation combined with agitation under vibrational waves ultrasonic on the physical properties catalysts of nickel-based deposited on alpha alumina NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These solids catalytic will be subsequently tested in a steam reforming of methane (SMR).

For this, we have prepared two categories of nickel-based solids catalytic x%NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=5, 10) by wet impregnation with classic agitation and by wet impregnation with agitation under ultrasound. These catalysts were characterized by different physico-chemical techniques such as: Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), the X-ray Fluorescence (XRF), the Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), the X-ray Diffraction (XRD), the particle size and Scanning Electron Microscope (SEM).

The results obtained by X-ray Fluorescence showed that the weight percentage of nickel oxide obtained experimentally is almost identical to the theoretical weight percentage.

Analysis by Infrared Spectroscopy (FTIR) has clearly revealed characteristic vibration bands of the various phases present in the systems and identical for both sets of catalysts.

As expected only NiO and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases were detected by XRD for both sets of catalysts.

The particles size obtained for the catalysts prepared by ultrasound were calculated according to the empirical formula of Debye Scherrer or by the apparatus were lower than the particles size obtained for the catalysts prepared by classical wet impregnation. This result indicates the presence of small particles of NiO finely dispersed on the alpha alumina support.

A characteristic morphology of alumina laminated sheets were evidenced by Scanning Electron Spectroscopy (SEM) for both sets of catalysts. NiO particles obtained by the ultrasonic method appear to be more scattered than those obtained by classical impregnation, reflecting good dispersion of NiO on the support.

**Keywords:** Catalyst, Nickel,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Impregnation, Ultrasonic, Vibrations.

## Abréviations Usuelles

**AAS:** Spectroscopie d'absorption Atomique.

**XRF:** Fluorescence des Rayons X.

**FTIR:** Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**DRX:** Diffraction des Rayons X.

**MEB:** Microscopie Electronique à Balayage.

**NA:** Préparation des catalyseurs  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$  par imprégnation humide avec agitation classique.

**NA':** Préparation des catalyseurs  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$  par imprégnation humide avec agitation sous ultrasons.

**NA1:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 5 % préparation classique T= 500C° / t=6h / Δt= 1C°/min.

**NA'1:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 5 % préparation par ultrasons T= 500C° / t=6h / Δt= 1C°/min.

**NA2:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10 % préparation classique T= 500C° / t=6h / Δt= 1C°/min.

**NA'2:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10 % préparation par ultrasons T= 500C° / t=6h / Δt= 1C°/min.

**NA3:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10 % préparation classique T= 700C° / t=2h / Δt= 5C°/min

**NA'3:** NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10 % préparation par ultrasons T= 700C° / t=2h / Δt= 5C°/min.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
Référence.....	3
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique</b>	
<b>I. Gaz naturel</b> .....	4
<b>I.1. Introduction</b> .....	4
<b>I.2. Composition du gaz naturel</b> .....	4
<b>II. Source d'hydrogène</b> .....	4
<b>II.1. Introduction</b> .....	4
<b>II.2. Utilisation d'hydrogène</b> .....	5
<b>II.3. Production d'hydrogène à partir du gaz naturel</b> .....	5
<b>III. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel</b> .....	5
<b>IV. Vaporeformage (Steam reforming)</b> .....	6
<b>V. Catalyse et catalyseurs de reformage du méthane</b> .....	6
<b>V.1. Introduction sur la catalyse</b> .....	6
<b>V.2. Propriété fondamentales des catalyseurs</b> .....	7
<b>a. Activité</b> .....	7
<b>b. Sélectivité</b> .....	7
<b>c. Stabilité</b> .....	8
<b>V.3. Catalyseurs de reformage du méthane</b> .....	8
<b>V.4. Catalyseurs à base de Ni supportés</b> .....	9
<b>VI. Désactivation des catalyseurs de reformage du méthane</b> .....	10
<b>VI.1. Désactivation par frittage</b> .....	10
<b>VI.2. Désactivation par dépôt de coke</b> .....	10
<b>VI.3. Remède à la désactivation du coke</b> .....	11
<b>VII. Objectif</b> .....	12
Référence.....	13
<b>Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs</b>	
<b>I. Introduction</b> .....	15
<b>II. Méthode de préparation des catalyseurs</b> .....	15
<b>II.1. Imprégnation</b> .....	15
<b>II.2. Ultrasons en catalyse</b> .....	15

II.2.1. Principe de fonctionnement des ultrasons.....	16
III. Procédé d'imprégnation par voie humide.....	18
III.1. Imprégnation.....	18
III.2. Séchage.....	19
III.3. Calcination.....	19
IV. Préparation des catalyseurs.....	19
• Choix des sels précurseurs.....	19
• Choix du support .....	19
IV.1. Préparation des catalyseurs x%NiO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par imprégnation humide : série NA.....	20
IV.1.1. Calcul de la masse du sel précurseur (Nitrates de nickel).....	20
a. Catalyseur à 5%NiO/ $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
b. Catalyseur à 10%NiO/ $\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	21
IV.2. Préparation des catalyseurs x%NiO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par imprégnation humide sous ultrasons: Série NA'.....	23
IV.3. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs des séries NA et NA'	24
IV.3.1. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs de la série NA...	24
IV.3.2. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs de la série NA'..	25
V. Caractérisations des catalyseurs x% NiO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
V.1. Détermination de la composition élémentaire des catalyseurs par Absorption Atomique (SAA) .....	27
V.2. La Spectrométrie de Fluorescence (XRF).....	31
V.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	32
V.4. Diffraction des Rayons X.....	34
V.5. Taille des cristallites .....	39
V.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	42
Référence.....	46
<b>Conclusion général.....</b>	<b>47</b>

## ANNEXES : Techniques et procédures

### I. Introduction

### II. Produits utilisés

### III. Principes des méthodes des caractérisations utilisées

#### III.1. Spectrométrie d'absorption Atomique (SAA)

**III.2. Spectrométrie de Fluorescence X (XRF)**

**III.3. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).**

**III.4. Diffraction des Rayons X (DRX).**

**III.5. Taille des cristallites.**

**III.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).**

# Introduction générale

---

## Introduction général

Avec la demande croissante d'énergie de nos jours et l'épuisement des ressources conventionnelles, telles que le pétrole brut, le besoin de nouvelles sources d'énergie a gagné une grande importance. Le gaz naturel, avec ses grandes réserves prouvées, joue un rôle de plus en plus énergique et peut contribuer à fournir d'énormes demandes d'énergie [1].

La mise en place de sources d'énergie alternatives (nucléaire, solaire, éolien, biomasse) sera difficile à mener : il s'agit en général de technologies complexes et encore très chères, et de sources d'énergie dont le potentiel est physiquement limité [2].

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétique au regard du développement durable, par rapport aux sources d'énergie non renouvelables. En effet, il a un rôle à jouer dans la transition vers une société émettant peu de gaz à effet de serre [3].

Afin de transformer le gaz naturel, qui contient principalement du méthane, en produits utiles (hydrogène et gaz de synthèse ; mélange de CO et H<sub>2</sub>), le reformage du méthane gagne de plus en plus l'attention du monde entier. Ce processus conduit à la production du gaz de synthèse avec différents rapports H<sub>2</sub>/CO variant de 1 à 3. Le gaz de synthèse est utilisé dans divers procédés industriels, tels que la synthèse de Fischer Tropsch qui permet de fabriquer le méthanol [1].

L'utilisation de l'hydrogène compte parmi les solutions envisagées dans un futur proche. Ainsi, depuis quelques années, cette filière a généré des efforts de recherche et de développement intensifs. Étant controversée, l'économie dite de l'hydrogène est examinée dans tous ses aspects; néanmoins, étant à la recherche de réponses et de preuves d'applicabilité, les plus grandes forces mondiales, tant au niveau étatique que corporatif, l'incluent dans leurs politiques énergétiques durables [4].

# Introduction générale

---

Le reformage du méthane est une réaction qui nécessite l'utilisation de catalyseurs. Les solides catalytiques à base de nickel sont les plus actifs après ceux à base de métaux nobles tels que Rh et Pt, mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la nature et de la composition du support.

Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'application de la technique d'imprégnation pour la préparation des catalyseurs car ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle. De plus, cette technique permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une meilleure dispersion de la phase active. Elle est également facile à mettre en œuvre au laboratoire.

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé deux séries de solides catalytiques à base de nickel  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$  ( $x=5,10$ ) par voie d'imprégnation humide classique et par voie d'imprégnation sous ultrasons.

Ce manuscrit est composé de deux parties :

❖ La première partie est consacrée à une recherche bibliographique où sera présentée des généralités sur les catalyseurs à base de nickel utilisés dans les réactions de reformage du méthane.

❖ La deuxième partie illustre les différentes méthodes de préparation des catalyseurs à savoir: imprégnation humide classique et imprégnation sous ultrasons et les résultats des différentes caractérisations physico-chimiques.

❖ Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

## Références bibliographique

---

[1] J. Estephane, M. Ayoub, Kh. Safieh, M. Kaydouh, S. Casale, H. El Zakhem. C. R. Chimie 18 . «CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over highly active and stable  $\gamma$ RhNi<sub>x</sub>/NaY catalysts» (2015) 277–282.

[2] Z. Haneche. Mémoire de magister. « Reformage sec du méthane sur des catalyseurs a bas de nickel supporters par TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et par l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>» (2011).

[3] M. Halouane, S. Menad, C. Khiar, S. Tazkrat. «Effet La méthode de préparation sur les propriétés du catalyseur Nickel supporté sur l'alumine dans la réaction de reformage du méthane». (2015).

[4] E. Ines ACHOURI. Thèse de doctorat. «Ingénierie d'un catalyseur spinelle Ni-Al pour le reformage à la vapeur du diesel : analyse et optimisation». (2015).

*Chapitre I*  
*Partie bibliographique*

## I. Gaz naturel

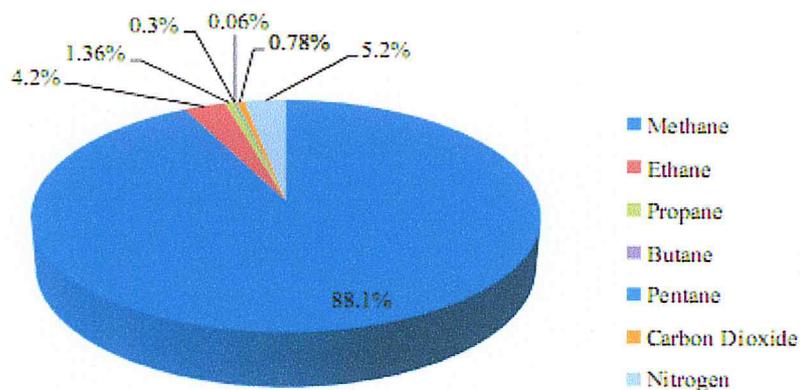
### I.1. Introduction

Le gaz naturel est un combustible fossile extrait des gisements naturels et composé essentiellement de méthane ( $\text{CH}_4$ ) mais aussi de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), de propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et de butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Issu de la dégradation d'anciens organismes vivants, il est souvent présent dans les mêmes zones de production que le pétrole.

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (après le pétrole et le charbon), principalement dans la production de chaleur pour le chauffage, la production d'électricité et utilisé pour les véhicules de transports comme les bus ou les camions-bennes [1].

Le gaz naturel est une ressource non renouvelable dont les réserves sont très concentrées dans certaines zones géographiques. L'amélioration de ses conditions d'approvisionnement, de transport et de stockage joue un rôle stratégique pour son avenir dans le mix énergétique [2].

### I.2. Composition du gaz naturel



**Figure1** : Composition du gaz naturel en volume [3].

## II. Source d'hydrogène

### II.1. Introduction

L'hydrogène est considéré comme source d'énergie secondaire, généralement désignée sous le nom d'un porteur d'énergie.

L'hydrogène est l'élément le plus simple existant. Il est également l'un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. L'hydrogène comme gaz n'existe pas naturellement sur terre et doit être manufacturé. L'hydrogène naturel est toujours associé avec d'autres éléments en forme composée telle que l'eau, le charbon et le pétrole.

## II.2. Utilisation de l'hydrogène

Les domaines d'utilisations de l'hydrogène à vocation énergétique sont principalement :

- L'industrie aérospatiale: la plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène concerne la propulsion d'engins spatiaux.
- La production de l'électricité: en alimentant un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz en hydrogène ou en un mélange hydrogène/carburant fossile permet de réduire les émissions en CO<sub>2</sub> de ce type de machines énergétiques.
- Les piles à combustible: l'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau [4].

## II.3. Production d'hydrogène à partir du gaz naturel

Le reformage du gaz naturel constitue la seule voie indirecte pour la production du gaz de synthèse. On distingue quatre procédés: Vaporeformage, Reformage sec l'oxydation partielle et le reformage autotherme.

## III. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel

Aujourd'hui la seule voie intéressante et économique pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèse (H<sub>2</sub> +CO) selon différents procédés décrits dans le tableau1 [5]. Le gaz de synthèse trouve de nombreuses application dans les industries chimiques : synthèse du méthanol, d'ammoniac, de fibres textiles, de l'acide acétique et ses dérivés (acétates de vinyle, de cellulose...) et du carburant liquide (synthèse de Fischer- Tropsch)...etc [6].

**Tableau1:** Procédés de production du gaz de synthèses à partir du méthane

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}(\text{KJ/mol})$
Reformage sec	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
Vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36
Reformage	$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802
autothermique	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206

#### IV. Vaporeformage ( Steam reforming)

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène.

Au cours de ce processus, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau selon la réaction (1), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction conduit dans les conditions stoechiométriques à un rapport  $\text{H}_2 / \text{CO} = 3$ .



Cette réaction est fortement endothermique et nécessite l'utilisation des conditions sévères de températures.

Le vaporeformage est suivi d'une deuxième étape dite réaction de Water-Gas-Shift (WGS) afin de transformer le CO en  $\text{CO}_2$  avec une production supplémentaire d'hydrogène, selon la réaction (2) [7].



#### V. Catalyse et catalyseurs de reformage du méthane

##### V.1. Introduction sur la catalyse

Découverte au XVIII<sup>e</sup> siècle, la catalyse est un phénomène chimique permettant d'accélérer et de faciliter le déroulement d'une réaction. Elle est largement utilisée dans les industries chimiques, dont 80 % des procédés tirent profit d'une réaction catalytique.

Le catalyseur est une accélération d'une réaction chimique à l'aide d'une substance présente en très faible quantité. En théorie, elle ne modifie ni le type ni la quantité de molécules qui résultent de la réaction, même si, dans la pratique, les réactions se déroulent rarement de manière aussi franche. En revanche, celles-ci peuvent toujours s'effectuer sans catalyseur, mais elles sont trop lentes pour être exploitées, par l'industrie chimique notamment.

Le catalyseur se lie aux espèces chimiques du milieu réactionnel. Son mode d'action consiste à diminuer l'énergie nécessaire pour réaliser une réaction: «Energie d' Activation» par le biais de composés intermédiaires instables, qui, eux, réagissent très rapidement. Le catalyseur n'est quasiment pas détruit ni transformé à l'issue de la réaction. Il peut donc être réutilisé ; un « cycle catalytique » est ainsi enclenché [8].

## V.2. Propriétés fondamentales des catalyseurs

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

### a. Activité

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs: sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

### b. Sélectivité

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction donnée. Il peut aussi activer d'autres réactions, mais il n'existe pas de catalyseur universel. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création des composés intermédiaires.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température).

### c. Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif [9].

### V.3. Catalyseurs de reformage du méthane

Les catalyseurs utilisés en reformage du méthane sont à base des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium. Ces métaux sont connus comme étant plus au moins actifs et sélectifs vis-à-vis de la réaction du reformage du méthane [10,11]. Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de rhodium qui présente des performances catalytiques intéressantes [12,13]. Bien que les métaux nobles présentent une meilleure activité pour la réaction de reformage à sec du méthane et une meilleure résistance à la formation de coke (principal poison des catalyseurs de reformage), l'utilisation de ces métaux reste limitée à cause de leur coût très élevé. Le nickel reste le catalyseur, par excellence des réactions de reformage du méthane à cause de son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et de son prix relativement plus bas [14]. Toutefois, le problème majeur des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de coke, qui influence négativement les performances catalytiques.

Aujourd'hui, de nombreux travaux sont consacrés à la recherche d'une combinaison promoteur et support afin de limiter les problèmes de désactivation par le dépôt de carbone. D'autres métaux non nobles tel que le Mn [15], Cu [16], Re [17], Co et Fe sont utilisés avec une activité inférieure à celle des solides à base de Ni [18]. L'ordre décroissant de l'activité catalytique de la réaction  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  des métaux est résumé comme suit :

**Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co > Fe > Cu [16, 19].**

Ferreira et coll. [20] ont mené une étude sur la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  à 723 K en présence de métaux de transition, ils ont observé l'ordre d'activité suivant:



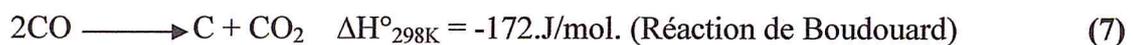
D'autre part, Bachari et coll. [21,22] ont étudié l'activité des catalyseurs supportés sur la silice et sur l'alumine en reformage du méthane par  $\text{CO}_2$ . Ils ont classé leurs solides catalytiques comme suit:

- sur la silice :  $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Co}$
- sur l'alumine :  $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Pt}$

#### V.4. Catalyseurs à base de Ni supportés

Les catalyseurs les plus utilisés dans le procédé de reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, ils se présentent généralement sous la forme d'un solide finement divisé, ils comportent une matrice (ou support) inorganique réfractaire et stable dans des conditions opératoires très sévères, servant d'ossature pour la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins de deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser la réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci.

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leur application dans l'industrie pétrochimique du reformage du méthane [23]. La diversité de leur formation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs. Toutefois, les catalyseurs à base de nickel connaissent au cours de la réaction de reformage du méthane, une désactivation liée principalement au phénomène de frittage ou au à la formation de coke à la surface par décomposition de  $\text{CO}$  et/ou de  $\text{CH}_4$  (Eqs (7) et (8)).



**VI. Désactivation des catalyseurs de reformage du méthane**

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs conduisant à leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoussonnement de la surface. En effet, le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur.

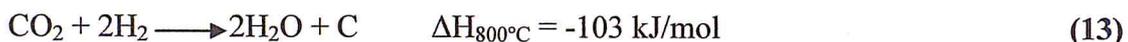
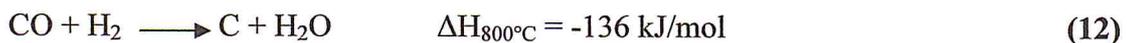
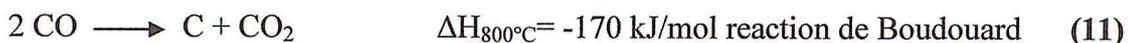
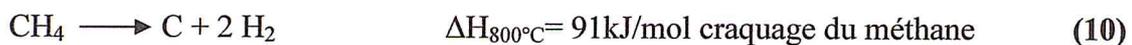
**VI.1. Désactivation par frittage**

Comme les catalyseurs travaillent à des températures élevées excédant très souvent 500° C, des phénomènes thermiques [24], tels que la migration, la dissolution et l'émission d'atomes métalliques, conduisent à leur coalescence. La diminution de la dispersion mène à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs .Ce phénomène est d'autant plus important que la température est élevée [25].

**VI.2. Désactivation par dépôt de coke**

L'un des problèmes majeurs du procédé de reformage du méthane est la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone formé à la surface de ce dernier. Cette désactivation entraînerait une diminution des performances catalytiques (activité et stabilité). Il est à noter que le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation [7]. Le dépôt de carbone peut boucher aussi les réacteurs et interrompre un processus industriel s'il est déposé en grande quantité [26].

Pour le reformage du méthane, la formation de carbone de surface peut provenir de plusieurs réactions :



La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépend de plusieurs paramètres tels que : le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active et la température de la réaction.

### VI.3. Remède à la désactivation du coke

Pour prévenir sa formation lors du reformage du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction.

Selon une étude bibliographique [27,28], une augmentation de la température de la réaction entraînerait une diminution du dépôt de coke. Il est à noter cependant, qu'une température de réaction trop élevée n'est pas toujours sans inconvénients.

Dans le cas de la réaction de reformage du méthane, il a été mis en évidence que pour limiter la formation du coke, il est possible d'agir au départ soit sur la composition du mélange réactionnel en augmentant légèrement les rapports  $H_2O/CH_4$ ,  $CO_2/CH_4$  et  $O_2/CH_4$  (par rapport à la stœchiométrie de la réaction). Dans le cas du vaporeformage du méthane, l'utilisation d'un rapport  $H_2O/CH_4$  supérieur ou égale à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [29] selon la réaction suivante :



Plusieurs travaux de recherche ont axé ces dernières années sur l'innovation dans les méthodes de préparation. Ainsi, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable dans l'activité, la stabilité catalytique et notamment dans la réduction voire la suppression totale du carbone. Une méthode de préparation adéquate permettrait de générer après calcination, de petites particules métalliques fortement dispersées sur le support, limitant fortement la formation de coke.

## VII. Objectif

Afin de pallier aux inconvénients liés au dépôt de coke dans la réaction de reformage du méthane, il est indispensable de développer des systèmes catalytiques judicieux à base de nickel déposés sur  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Une bonne dispersion de la phase active sur un support traduisant la présence de petites particules métalliques, constitue notre principal objectif. Pour cela nous avons préparé deux systèmes catalytiques  $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  par la méthode d'imprégnation humide classique et imprégnation sous ultrasons.

## Références bibliographique

---

- [1] Claire Tomasella. GEO.Gaz magazine «Le gaz naturel qu'est-ce que c'est ? » (2009).
- [2] Connaissance des énergies. «Gaz naturel ». (2015).
- [3] Amir-Hasan Kakaee, Amin Paykanin, Mostafa Ghajar. journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews 38. « The influence of fuel composition on the combustion and emission characteristics of natural gas fueled engines» (2014) 64–78.
- [4] Mourad Halouane. Mémoire de magister. «Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés». (2011).
- [5] A.P.E. York, T. Xiao et M.L.H Green, Topics in Catalysis, 22(2003).
- [6] Maryam Safariamin, Lucette H. tidahy, Edmond Abi-Aad, Stéphane Siffert, Antoine Abouka, C.R. Chimie vol 12, N°6 (2009).
- [7] N.V. Parizotto, K.O Rocha, S. Damyanova, F.B Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marques, J.M.C Bueno, Alumina-supported Ni Catalysts modified, Applied catalysis A: General 330 (2007) 12-22.
- [8] Benoît Join. Back to basic. «La catalyse». (2007) p91.
- [9] Ouafek Nora. Mémoire de magister « Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques » (2007).
- [10] N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* , 90 (1992) 62.
- [11] A. Erdöhely, J. Cserényi , E.Papp , F. Solymosi, Appl. Catal. A Gen., 108 (1994) 205.
- [12] C.Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green , Catal. Today, 23 (1995) 3.
- [13] A.T. Ashcroft, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon et A.K. Cheetham; Nature 352 (1991) 225.
- [14] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, catal.Lett 13 (1992) 417.
- [15] S.R. Mirzabekova, A.K. Mamedov, V.S. Aliev, O.V. Krylov, Kinet. Catal. 33 (1999) 467.

## Références bibliographique

---

- [16] M.C.J. Bradford, M.A Vanice, Catal.Rev-Sci.Eng 41 (1999)1.
- [17] J.B. Claridge. M.L.H. Green, S.C. Tsang, Catal. Today 21 (1994) 455.
- [18] K. Asami, X. Li, K. Fujimoto, Y. Koyama, A. Sakurama, N. Kometani, Y. Yonezawa, Catal. Today 84 (2003) 27.
- [19] G. Valderrama, M.R. Goldwasser, C.U.D. Navarro, J.M. Tatibouet, J. Barrault, C. Batit-Dupeyart, F. Martinez, Catal. Today 107-108 (2005) 785.
- [20] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. 452 (1999) 225.
- [21] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, J. Soc. Alger. Chim., 11(2001)85.
- [22] K. Bachari, R. Bouarab et O. Cherifi, Rev. Energ. Ren., 4(2001)101.
- [23] M. Belacel. these de magister. « préparation de catalyseur a base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelle méthodes de préparation » USTHB Alger (2011).
- [24] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, Applied Catalysis A: General (1999) 3-35.
- [25] P.Forzatti, L.Lietti, Catalysis today (1999), 52:2-3:165-181.
- [26] Zhang J.,Zhang X.,Chen Z., Li., Energy 35 (2010) 3103-3108.
- [27] Shaobin Wang, G.Q.M.Lu. Appl. Catal B: Environ 16 (1998) 269.
- [28] J.Santamaria, A.Monzon, M.Berbegal , R.Haghes. Chem.Eng.Sci. 46 (1991) 11.
- [29] E.Adolfo. C. Luna, E.Maria. Iriarte. Appl. Catal A: General 343 (2008) 10.

***Chapitre II***  
***Préparation et caractérisation***  
***des catalyseurs***

### **I. Introduction**

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure, une texture et/ou une morphologie particulière du catalyseur.

### **II. Méthodes de préparation des catalyseurs**

Pour les catalyseurs métalliques supportés, une bonne dispersion de la phase active sur un support est le principal facteur recherché durant la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion qui se traduit souvent par une forte interaction métal-support permettrait de contrôler la taille des particules métalliques, et de diminuer la formation de coke.

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytique. De nombreuses études ont été faites dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs).

#### **II.1 Imprégnation**

Dans la littérature, on trouve que la co-précipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. La différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par imprégnation présentent la plus grande résistance mécanique en réacteur industriel. La faible résistance des catalyseurs coprécipités vient du fait des faibles liaisons hydriques qui sont facilement détruites par l'eau et le dioxyde de carbone lors des réactions de reformage du méthane à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone [1].

Au cours de ces dernières années, une grande attention a été accordée particulièrement à l'utilisation des ultrasons en chimie des matériaux. Cette technique offre une méthode de préparation rapide et une surface spécifique du solide élevée. Elle permet également de réduire la taille des cristallites des métaux et d'augmenter par conséquent la dispersion du métal actif sur son support [2].

#### **II.2 Ultrasons en catalyse**

Les ultrasons peuvent être utilisés de plusieurs façons. Avant la réaction, pour la préparation du catalyseur les ultrasons peuvent permettre d'activer les métaux pour

préparer ou activer le catalyseur. Par exemple la sonication pendant la réduction de sels de métaux conduit à des catalyseurs plus actifs que ceux obtenus par agitation classique. Pendant le greffage de particule de catalyseur sur un support solide inerte (silice, alumine...), ou alors lorsque le catalyseur est préparé par cristallisation ou précipitation, les ultrasons par leurs effets de décapage et d'attrition des solides, conduit à des tailles de particule plus petites, et donc à des catalyseurs plus actifs. L'autre possibilité est de soniquer pendant la réaction catalytique, et l'effet des ultrasons peut être alors d'ordre mécanique en accélérant le transfert de matière, le mélange entre phases (réduction de la taille des particules), en activant des surface passivées, ou en favorisant les réactions de transfert monoélectronique. Disselkamp et coll. rapportent que l'accélération de l'hydrogénation du cinnamaldehyde catalysée par le platine et le nickel sous ultrasons améliore l'activité catalytique de ces derniers [3]. Les mêmes auteurs rapportent que l'hydrogénation du 3-buten-2-ol sous ultrasons conduit à augmentation des performances catalytiques et de la sélectivité [4]. Un cas peu cité est celui de l'hydroformylation des alcènes. Un brevet allemand de 1988, rapporte un effet significatif des ultrasons sur l'hydroformylation en catalyse biphasique d'alcènes (C2 à C20) [5]. Le catalyseur est un complexe de Rhodium maintenu en phase aqueuse par un ligand phosphiné. Les conditions explorées sont vastes, 1-100 bar, 20-160°C, rétention de la phase organique de 1 à 50%. Il est à noter que lors de l'hydroformylation de l'hexène, le catalyseur voit son activité tripler grâce aux ultrasons.

### **II.2.1 Principe de fonctionnement des ultrasons**

Un générateur d'ultrasons génère de l'énergie électrique à haute fréquence et l'envoie aux transducteurs. Ceux-ci transforment cette énergie en vibrations, puis la transmettent au bain à ultrasons. Les ultrasons sont des ondes vibratoires mécaniques et élastiques, qui se propagent à travers des supports fluides, solides, gazeux ou liquides. La gamme de fréquences des ultrasons se situe entre 20 000 et 10 000 000 Hz trop élevées pour être perçues par l'oreille humaine [6].

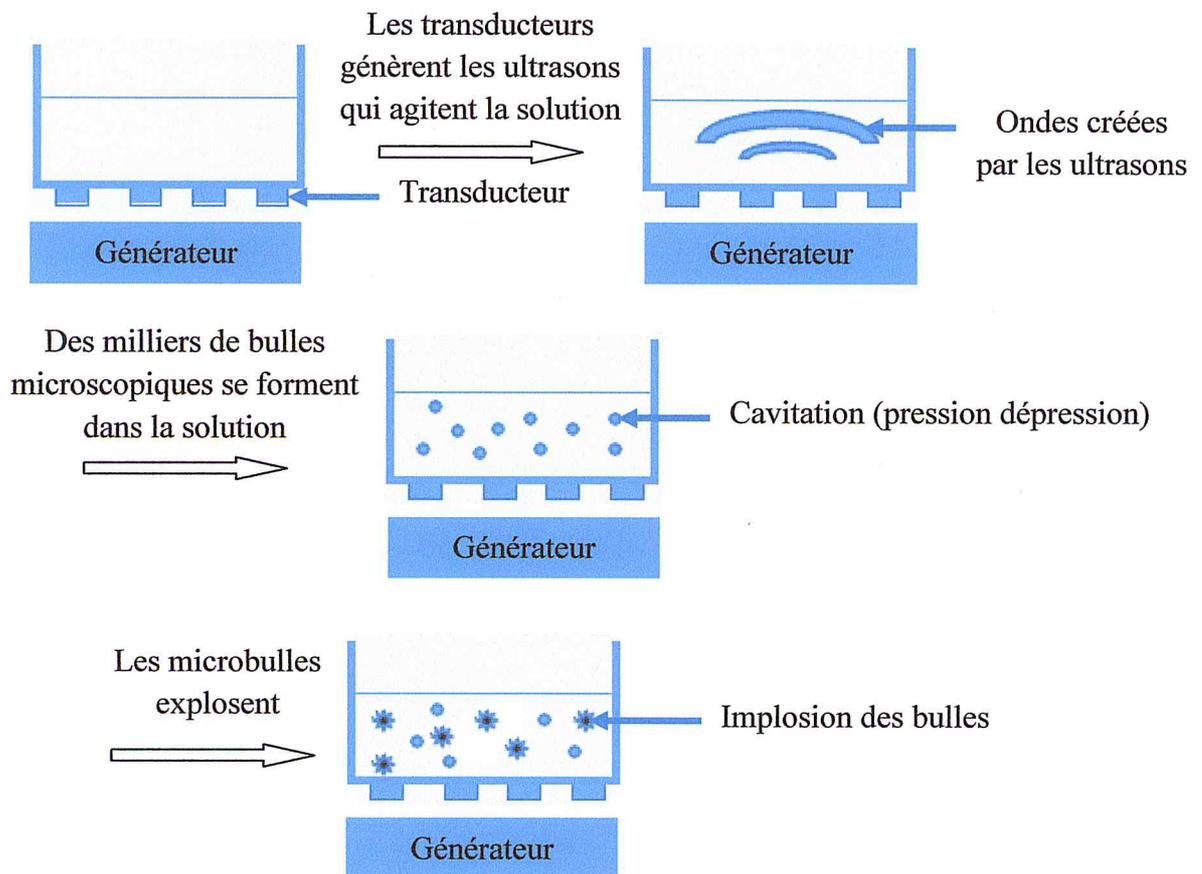
## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

La figure 1 représente l'appareil à ultrasons.



**Figure 1:** Appareil à ultrasons.

La figure 2 représente le principe de fonctionnement des bains à ultrasons.



**Figure 2:** Principe de fonctionnement des bains à ultrasons.

## **Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs**

---

Il est bien établi que la cavitation ultrasonique permet de générer des forces de cisaillement élevé qui cassent les agglomérats des particules.

Par ailleurs le bain à ultrasons est souvent utilisé dans le nettoyage des pièces automobiles, stérilisation et dégazage.

Notre choix s'est porté sur la synthèse de nouveaux systèmes catalytiques à base de nickel déposé sur alpha alumine préparés par imprégnation humide combiné à deux modes d'agitations: agitation classique en présence de barreau aimanté et agitation sous des ondes vibrationnelles ultrasons.

Notre objectif est d'obtenir à travers cette technique, des particules métalliques de nickel finement dispersées sur le support. Ces fines particules auront pour rôle de limiter la formation du coke durant la réaction de vaporeformage du méthane.

### **III. Procédé d'imprégnation par voie humide**

Le procédé d'imprégnation par voie humide est le procédé le plus utilisé pour la préparation des catalyseurs supportés.

Cette technique de synthèse peut se décomposer en plusieurs opérations unitaires telles que :

- Imprégnation.
- Séchage.
- Calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci-après.

#### **III.1. Imprégnation**

L'imprégnation consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci. Afin d'obtenir une préparation homogène de la phase active, la solution des sels précurseurs a été imprégnée progressivement dans la suspension d'alumine.

L'étape précédente est suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces

## **Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs**

---

étapes a son importance sur la texture du catalyseur.

### **III.2. Séchage**

Le séchage consiste à éliminer le solvant contenu dans le solide humide. Dans la plupart des cas, le solvant utilisé est l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée.

### **III.3. Calcination**

La calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent sous air à des températures variant entre 200C° et 1200C°.

Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité du catalyseur.

## **IV. Préparation des catalyseurs**

Pour la préparation des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine nous avons utilisé :

- **Choix des sels précurseurs**

Nous avons utilisé les nitrates de nickel hexa hydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 98% comme sels précurseurs et l'eau bidistillée comme solution.

- **Choix du support**

Nous avons choisi l'alumine alpha comme support pour préparer notre catalyseur. En raison de ses propriétés physico-chimiques très variées, l'alumine- $\alpha$  est largement utilisée dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des abrasifs et dans la catalyse notamment dans le raffinage du pétrole et de l'industrie pétrochimique en tant que support et composé actif. C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en termes de dureté et de stabilité à haute température de travail.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

### IV.1. Préparation des catalyseurs $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$ par imprégnation humide : série NA

Nous avons préparé des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine alpha avec deux pourcentage de nickel (5 et 10%) et deux température de calcination (500 et 700°C).

#### IV.1.1. Calcul de la masse du sel précurseur (Nitrates de nickel)

##### a. Catalyseur à 5%NiO/ $\alpha Al_2O_3$

Nous avons calculé les masses nécessaires pour obtenir un pourcentage massique de 5% Ni et d'une masse de catalyseur environ 5g :

On a:



$$M = 290,81g/mol \quad M = 101,96g/mol$$

$$m=? \quad m=? \quad m=5g$$

On a fait une proposition pour 1g de nitrates de nickel et on a obtenu 4,036% de nickel.

$$\text{On a :} \quad 1g \quad \longrightarrow \quad 4,036\% \text{ Ni}$$

$$\text{On cherche :} \quad m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \quad \longrightarrow \quad 5\% \text{ Ni}$$

La masse de nitrates de nickel  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  est:

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{1 \times 5}{4,036} = 1,2388g$$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 1,2388g$$

La masse d'oxyde de nickel NiO est:



$$M = 290,81g/mol \quad M = 74,69g/mol$$

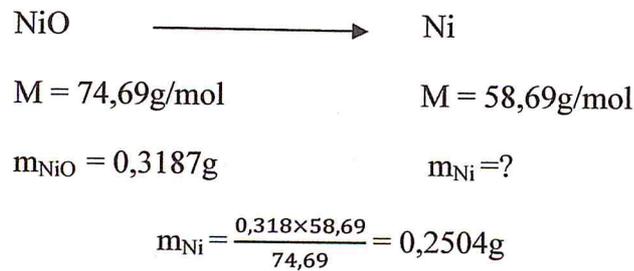
$$m = 1,2388g \quad m_{NiO}=?$$

$$m_{NiO} = \frac{1,2388 \times 74,69}{290,81} = 0,3187g$$

$$m_{NiO} = 0,3187g$$

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

La masse de nickel Ni obtenue est:



$$m_{\text{Ni}} = 0,2504\text{g}$$

### Calcul de la masse d'alumine alpha

On a: Catalyseur: NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$m_{\text{Cat}} = m_{\text{NiO}} + m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = m_{\text{Cat}} - m_{\text{NiO}}$$

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 5 - 0,3187$$

Donc:

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4,6813\text{g}$$

### Calcul du pourcentage de nickel

On a: Catalyseur: NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\% \text{Ni} = (m_{\text{Ni}} / m_{\text{Cat}}) \times 100$$

$$\% \text{Ni} = (0,2504/5) \times 100$$

Donc :

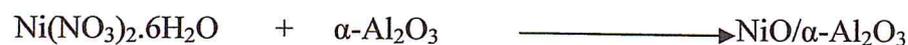
$$\% \text{Ni} = 5\%$$

### b. Catalyseur à 10%NiO/ $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous avons calculé les masses nécessaires pour obtenir un pourcentage massique de 10% Ni et d'une masse de catalyseur environ 5g.

On a:

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs



$$M = 290,81\text{g/mol} \quad M = 101,96\text{g/mol}$$

$$m = ? \quad m = ? \quad m = 5\text{g}$$

On a fait une proposition pour 1g de nitrate de nickel et on a obtenu 4,036% de nickel.

$$\text{On a : } 1\text{g} \longrightarrow 4,036\% \text{ Ni}$$

$$\text{On cherche : } m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 10\% \text{ Ni}$$

La masse de nitrates de nickel  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est :

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 10}{4,036} = 2,4777\text{g}$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2,4777\text{g}$$

La masse d'oxyde de nickel est:



$$M = 290,81\text{g/mol} \quad M = 74,69\text{g/mol}$$

$$m = 2,4777\text{g} \quad m_{\text{NiO}} = ?$$

$$m_{\text{NiO}} = \frac{2,4777 \times 74,69}{290,81} = 0,63636\text{g}$$

$$m_{\text{NiO}} = 0,63636\text{g}$$

La masse de nickel obtenue est:



$$M = 74,69\text{g/mol} \quad M = 58,69\text{g/mol}$$

$$m_{\text{NiO}} = 0,63636\text{g} \quad m_{\text{Ni}} = ?$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{0,63636 \times 58,69}{74,69} = 0,50004\text{g}$$

$$m_{\text{Ni}} = 0,50004\text{g}$$

### Calcul de la masse d'alumine alpha

On a: Catalyseur:  $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

$$m_{\text{Cat}} = m_{\text{NiO}} + m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = m_{\text{Cat}} - m_{\text{NiO}}$$

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 5 - 0.63636$$

Donc :

$$m_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4.36364\text{g}$$

### Calcul du pourcentage de nickel

On a: Catalyseur : NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\% \text{Ni} = (m_{\text{Ni}} / m_{\text{Cat}}) \times 100$$

$$\% \text{Ni} = (0.50004/5) \times 100$$

Donc :

$$\% \text{Ni} = 10\%$$

Le tableau 1 récapitule la dénomination des catalyseurs de la série NA

**Tableau 1: Catalyseurs de la série NA**

Catalyseur	Pourcentage de Ni	T° de calcination (C°)
NA1	5%	500C°
NA2	10%	500C°
NA3	10%	700C°

### IV.2. Préparation des catalyseurs x%NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par imprégnation humide sous ultrasons: Série NA'

De même, nous avons préparé par imprégnation humide sous ultrasons des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine avec deux pourcentage de nickel (5 et 10%) et deux température de calcination (500 et 700°C).

Nous avons utilisé les mêmes calculs pour déterminer les masses des nitrates de nickel et d'alumine alpha utilisées précédemment dans la série de catalyseurs NA.

## **Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs**

Le tableau 2 récapitule la dénomination des catalyseurs de la série NA'.

**Tableau 2: Catalyseurs de la série NA'**

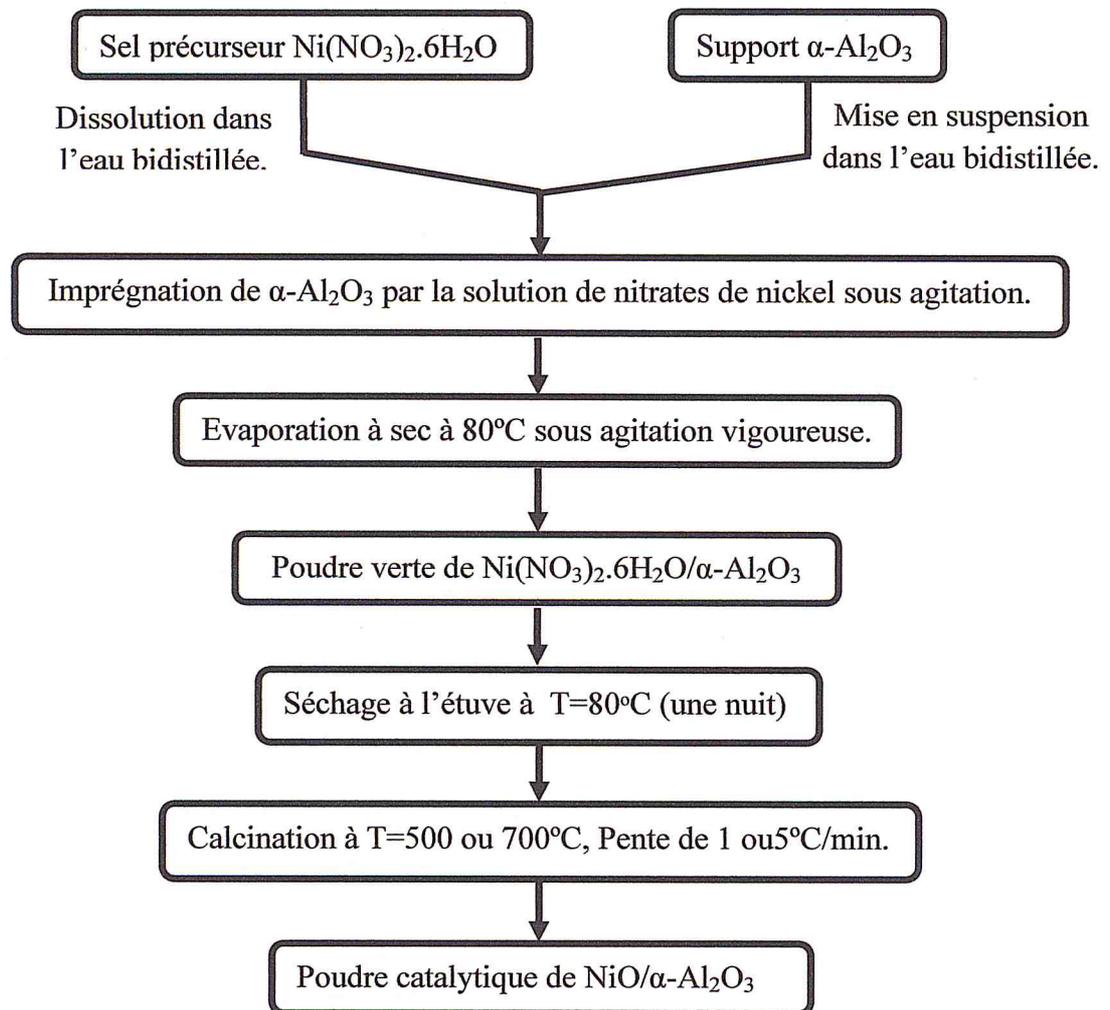
Catalyseur	Pourcentage de Ni	T° de calcination (C°)
NA'1	5%	500C°
NA'2	10%	500C°
NA'3	10%	700C°

### **IV.3. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs des séries NA et NA'**

#### **IV.3.1. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs de la série NA**

La masse de nitrates de nickel hexahydraté  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est mise en solution dans un volume d'eau bidistillée sous agitation. La solution des sels précurseurs a été imprégnée progressivement dans la suspension d'alumine sous agitation. La solution ainsi obtenue est évaporée jusqu'à sec avec une agitation permanente (plaque chauffante à 80°C). On obtient une poudre verdâtre de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le solide obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit. La masse obtenue est enfin calcinée à 500 ou 700C° avec une montée en température soit de 1°C/min ou de 5°C/min.

La figure 3 résume le protocole opératoire utilisé.



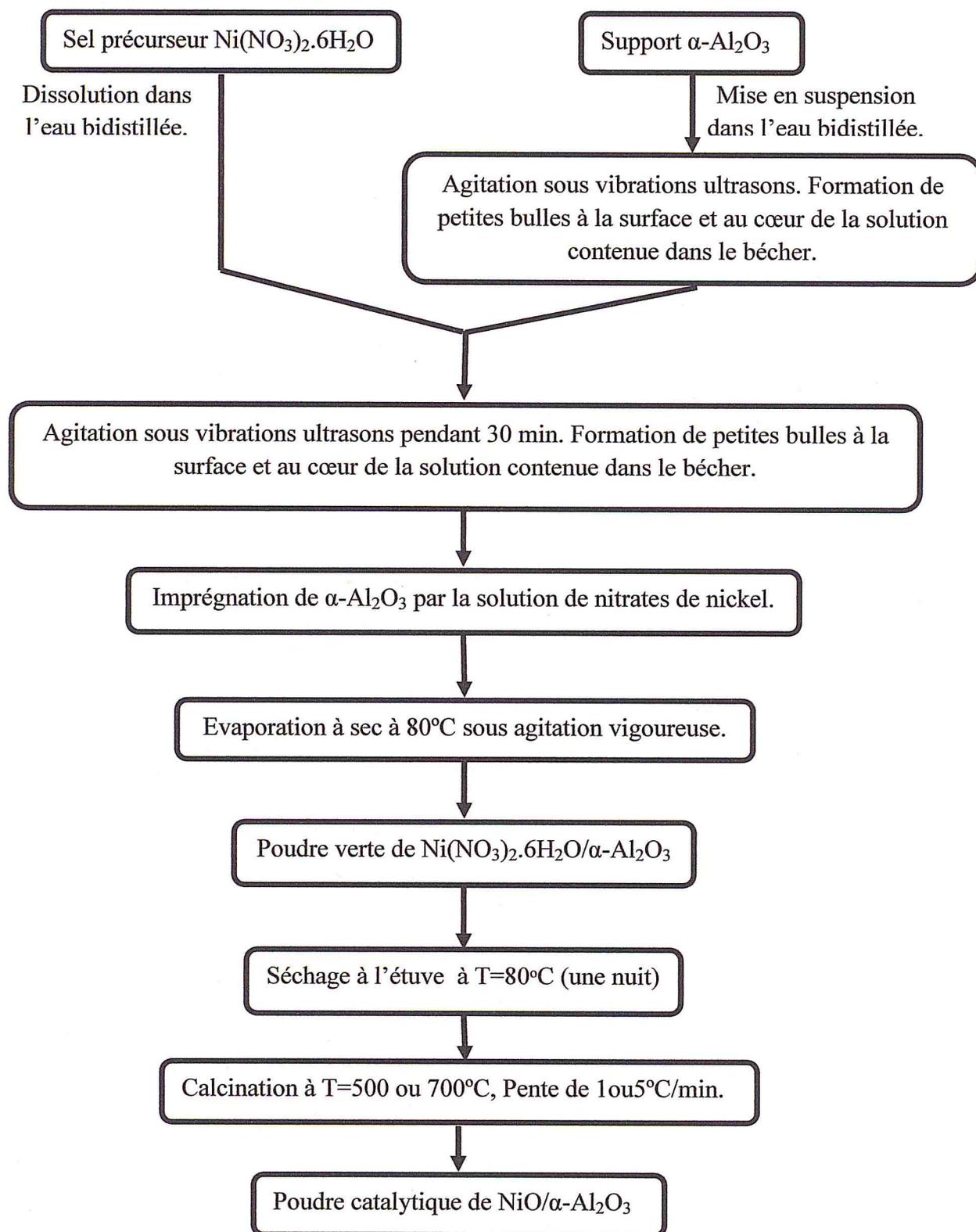
**Figure 3:** Schéma du protocole expérimental de préparation des catalyseurs de la série NA par voie d'imprégnation humide classique.

### IV.3.2. Protocole opératoire de préparation des catalyseurs de la série NA'

La masse du support  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est mise en suspension dans un volume d'eau bidistillée avec agitation sous vibrations ultrasons pendant 30 min. Après on rajoute la masse des nitrates de nickel mise en solution, avec agitation sous vibrations ultrasons ( $t=30\text{min}$ ). On évapore jusqu'à sec sous une agitation permanente (plaque chauffante à  $80^\circ\text{C}$ ). On obtient une poudre verdâtre de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le solide obtenu est séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant une nuit. La masse obtenue est enfin calcinée à  $T=500$  ou  $700^\circ\text{C}$  avec une montée en température de  $\Delta T=1$  ou  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

La figure 4 résume le protocole opératoire utilisé



**Figure 4:** Schéma du protocole expérimental de préparation des catalyseurs de la série NA' par voie d'imprégnation humide sous ultrasons.

### V. Caractérisations des catalyseurs x% NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dans cette partie, nous exposons les principaux résultats de caractérisation physico-chimiques obtenus par les différentes méthodes telles que :

- 1- La Spectroscopie Absorption Atomique (SAA) (analyse chimique).
- 2- La Spectroscopie de Fluorescence X (XRF).
- 3- La Spectroscopie Infrarouge (FTIR).
- 4- La diffraction des Rayons X(DRX).
- 5- La Taille des particules.
- 6- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

#### V.1. Détermination de la composition élémentaire des catalyseurs par Absorption Atomique (SAA)

La détermination de la composition chimique élémentaire des catalyseurs a été effectuée par absorption atomique sur un appareil de type SHIMADZU-AA7000.

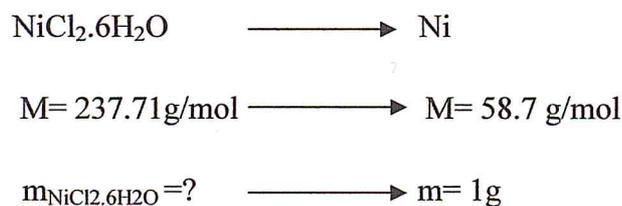
Pour préparer les échantillons à analyser, on a procédé dans un premier temps à la dissolution de nos échantillons dans l'eau régale.

##### a- Préparation des solutions étalons

Pour cela, nous avons procédé de la manière suivante :

- Pesée des sels de nitrates de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (voir les calculs ci-après).
- Dissolution de cette masse dans une fiole d'un 1L.

Calcul de la masse des nitrates de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O représentant la solution mère à 1000 ppm (1ppm=1mg/l) :



$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 237.71}{58.7} = 4.050 \text{ g}$$

$$m_{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 4.050 \text{ g}$$

## **Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs**

Pour avoir une solution de 100 ppm, on applique la loi suivante :

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$C_1/10 = C_i ; V_1/10 = V_i \text{ (solution intermédiaire).}$$

$$C_i \times V_i = C_f \times V_f$$

$$C_f = \frac{C_i \times V_i}{V_f} = \frac{100 \times 1.50}{100}$$

$$C_f = 1.5 \text{ ppm}$$

### **b- Préparation des solutions à partir du catalyseur**

Nous avons réalisé les étapes suivantes :

- Pesée de 0.1g de catalyseur.
- Dissolution de cette masse dans 20ml d'eau régale (1/3) [ $V_{\text{HNO}_3} = 5\text{ml}$  ;  $V_{\text{HCL}} = 15\text{ml}$ ] sous chauffage dans un bain de sable.
- Filtration simple de la solution.
- Transvaser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100ml puis compléter avec l'eau bidistillée jusqu'au trait de jauge.
- Agitation pendant quelques minutes  $\longrightarrow$  Solution mère ( $S_M$ ).
  - ✓ De la solution mère précédente on prélève 5ml puis que l'on place dans une fiole jaugée de 1L. On complète avec l'eau bidistillée jusqu'au le trait de jauge.
  - ✓ Mesurer les concentrations des solutions.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

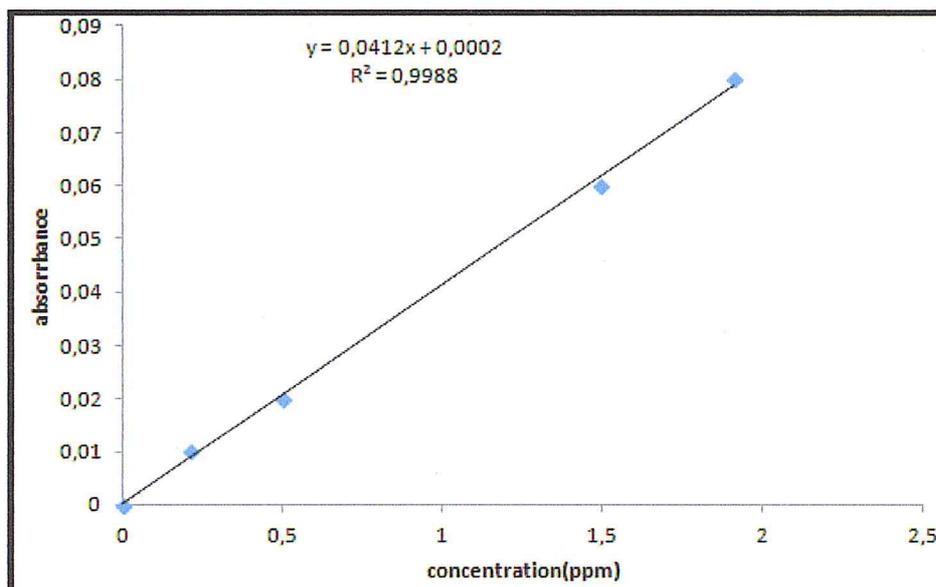
Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant:

**Tableau 3:** Solutions étalon par dilution.

Solution	S1	S2	S3	S4
C (ppm) (calculé)	1.5	1	0.5	0.25
V (ml)	100	100	100	100
C mesuré (ppm) (appareil)	1.49	1.91	0.5	0.21

### c- Courbe d'étalonnage relative aux différentes concentrations de nickel dans les solutions étalons

La figure 5 représente la courbe d'étalonnage relative aux différentes concentrations de nickel.



**Figure 5:** Courbe d'étalonnage de Ni<sup>2+</sup> en ppm.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

d- Calcul du pourcentage massique de nickel présent dans le catalyseur  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$ .

Nous présentons un exemple de calcul de %Ni pour l'échantillon NA1 à 5%Ni :

$$C \text{ (mesuré)} = 0.0895 \longrightarrow C = 0.5\text{ppm}$$

$$[Ni] \longrightarrow C_M = 100\text{ppm}$$

$$[Ni] = 17.9\text{ppm} = 17.9 \text{ mg/L} \quad (1\text{ppm} = 1\text{mg/L})$$

$$17.9 \text{ mg} \longrightarrow 1000\text{ml}$$

$$m_{Ni} \longrightarrow 100\text{ml}$$

$$m_{Ni} = \frac{17.9 \times 100}{1000} = 1.79 \text{ mg}$$

$$\% Ni = \frac{1.79 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100$$

$$\%Ni = 1.79 \%$$

L'analyse de la composition élémentaire en nickel obtenue par Spectroscopie d'Absorption Atomique sur certains échantillons est détaillée dans le tableau 4.

**Tableau 4:** Composition massique élémentaire en nickel.

Catalyseurs	%Ni (Théorique)	%Ni (Expérimental)
NA1	5	1.79
NA'1	5	1.83
NA'3	10	3

Les résultats en pourcentages massiques en nickel théoriques escomptés sont nettement différents des pourcentages expérimentaux. Ces résultats seraient probablement liés aux mauvaises utilisations de l'appareillage.

### V.2. La Spectrométrie de Fluorescence (XRF)

La Spectrométrie de Fluorescence X est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition en pourcentage massique des oxydes métalliques constituant le catalyseur [7]. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type PANALITYCAL EPSILON 3XL.

Les résultats des différents pourcentages massiques en nickel sont représentés dans le tableau 5.

**Tableau 5:** Pourcentages massiques de NiO obtenus par analyse spectroscopique de fluorescence X.

Catalyseur	%NiO (Théorique)	%NiO (Expérimental)
NA1 (5%Ni)	6,3	6,1
NA'1 (5%Ni)	6,3	6,42
NA2 (10%Ni)	12,72	12,68
NA'2 (10%Ni)	12,72	12,16
NA3 (10%Ni)	12,72	9
NA'3 (10%Ni)	12,72	13,08

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les teneurs en nickel obtenues est identiques sauf NA3 s'écarte un peu de ceux des pourcentages massiques théoriques. C'écart est de 4%. Ce résultat serait probablement lié à l'excès dans la masse des sels des nitrates de nickel provenant de l'hydratation supplémentaire due à l'humidité du milieu. Rappelons que nous avons pris la précaution de sécher préalablement les sels des nitrates de nickel à l'étuve thermostatée pendant deux heures à 40°C afin d'éliminer l'eau d'hydratation supplémentaire. La valeur de la température fixée à 40 °C n'est pas fortuite puisque la température de fusion des nitrates de nickel est de 56 °C. Augmenter le temps de séchage permettrait probablement d'évacuer l'eau d'hydratation et nous permettrait aussi d'éviter un grand écart entre le pourcentage massique théorique et expérimental du nickel.

- **Calcul du pourcentage d'oxyde de nickel**

Nous présentons un exemple de calcul de %NiO pour l'échantillon NA1 à 5%Ni :

On a: Catalyseur: NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\%NiO = (m_{NiO} / m_{Cat}) \times 100$$

$$\%NiO = (0.3187/5) \times 100$$

Donc :

$$\%NiO = 6.3\%$$

### V.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

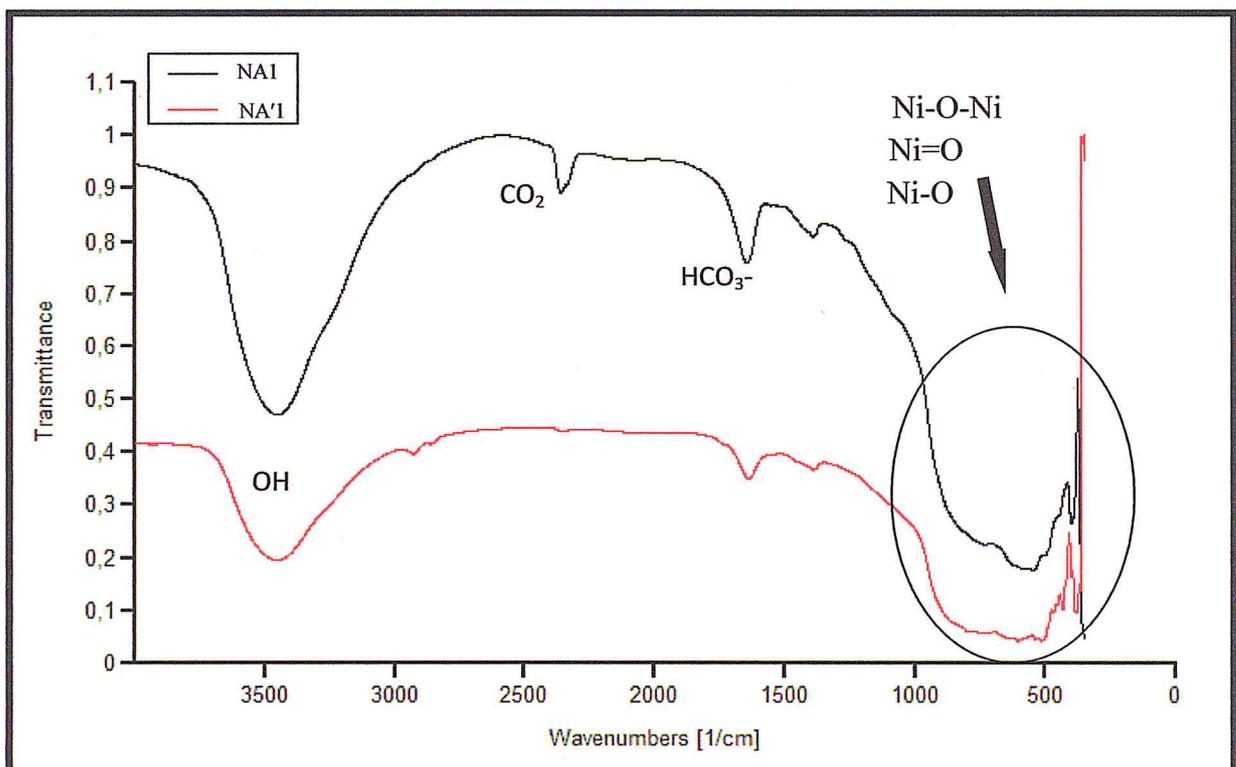
La Spectroscopie Infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle en catalyse consiste en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur [8].

Nous avons utilisé un spectromètre de Fourier de type JASCO 4100-FTIR.

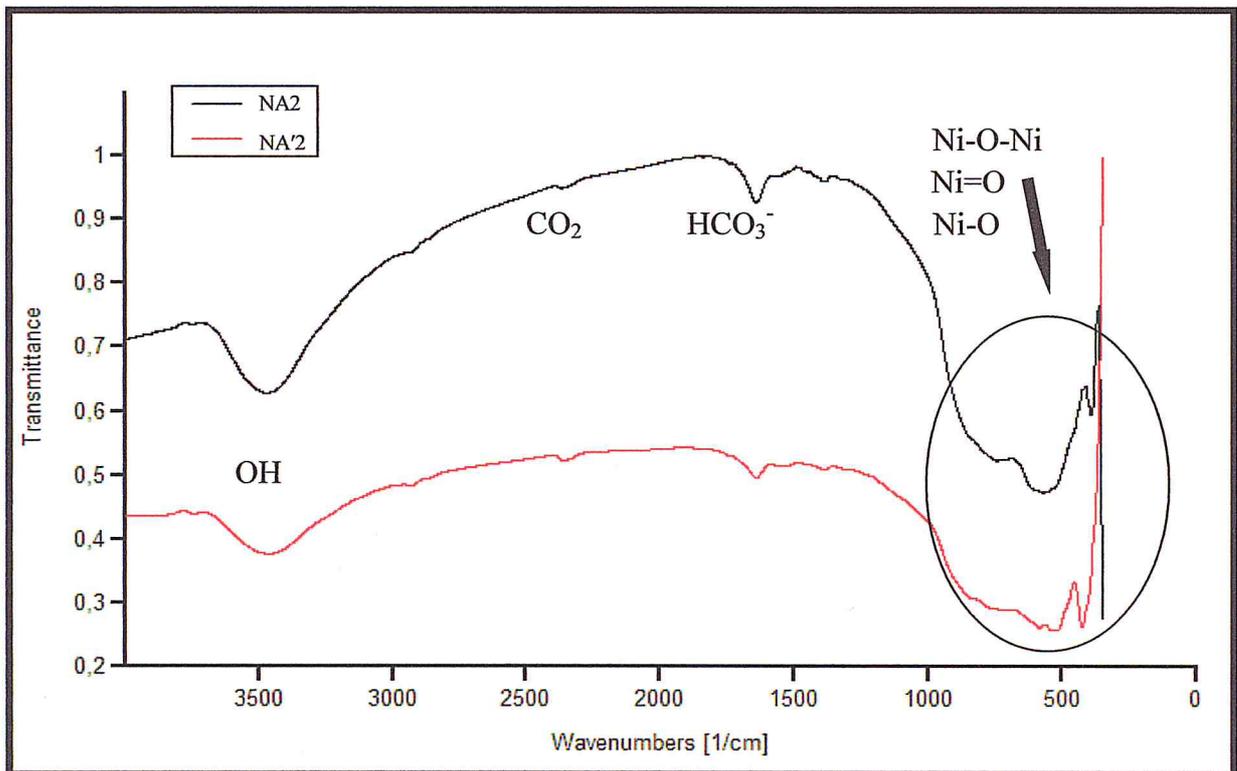
Les échantillons ont été pastillés à 1% dans du KBr.

$$(m_{KBr} = 0.01g \text{ et } m_{catalyseur} = 0.001g)$$

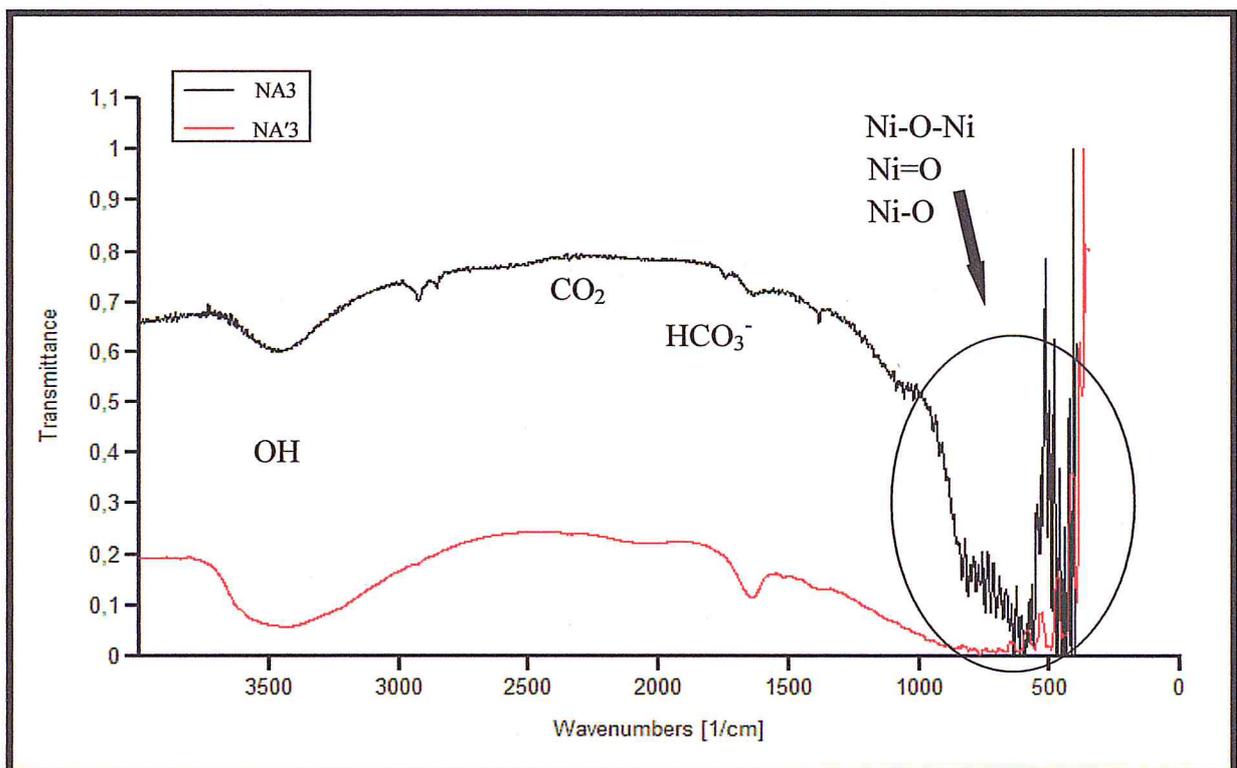
Les spectres obtenus sont représentés dans les figures suivantes.



**Figure 6:** Spectre FTIR des catalyseurs NA1 et NA'1.



**Figure 7:** Spectre FTIR des catalyseurs NA2 et NA'2.



**Figure 8:** Spectre FTIR des catalyseurs NA3 et NA'3.

## **Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs**

Pour l'ensemble des catalyseurs des séries NA et NA', nous constatons l'existence de :

- Une bande de vibration qui apparaît dans le domaine  $3003-3755\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH).
- Une bande située à  $2349\text{cm}^{-1}$  et qui serait attribuable au dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$  de l'air).
- Une bande apparaissant à  $1650\text{cm}^{-1}$  qui indique la présence des espèces hydrogénocarbonates  $\text{HCO}_3^-$  provenant du  $\text{CO}_2$  de l'air.
- Des bandes apparaissant dans le domaine  $363-1000\text{cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations des liaisons (Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni) [9].

On remarque une diminution des bandes OH,  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCO}_3^-$  pour les catalyseurs NA'1 et NA'2 préparés par imprégnation humide avec agitation sous des ondes vibrationnelles ultrasons.

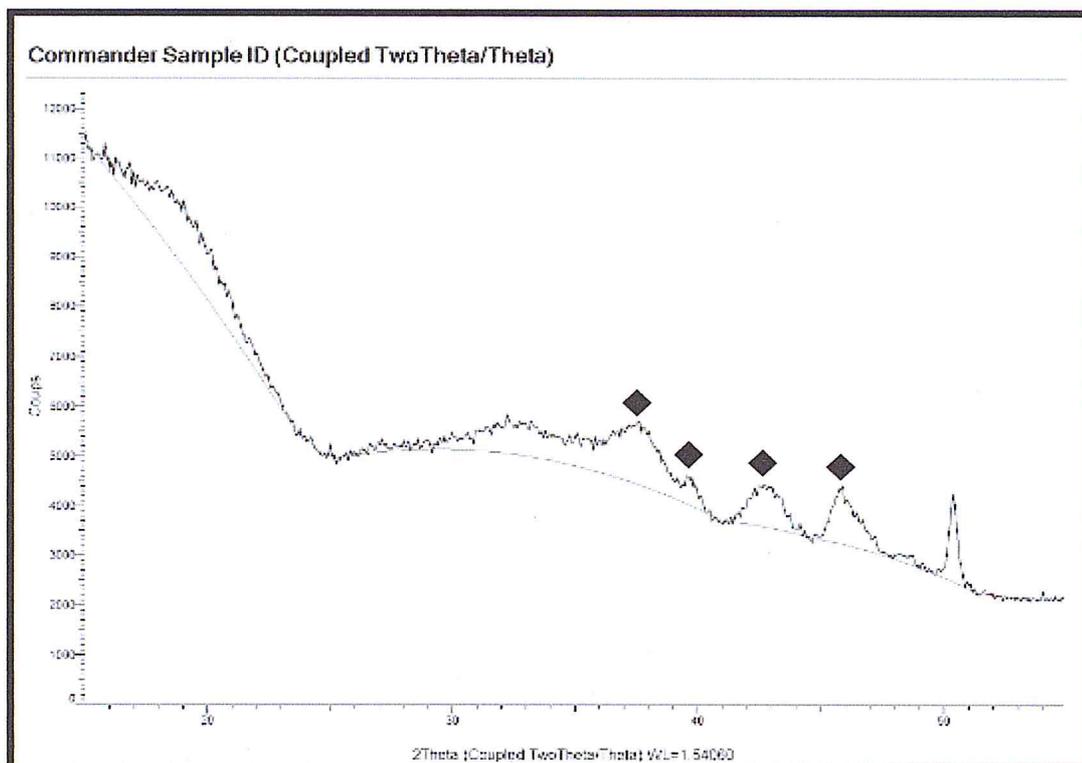
### **V.4. Diffraction des Rayons X**

La diffraction des Rayons X elle constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

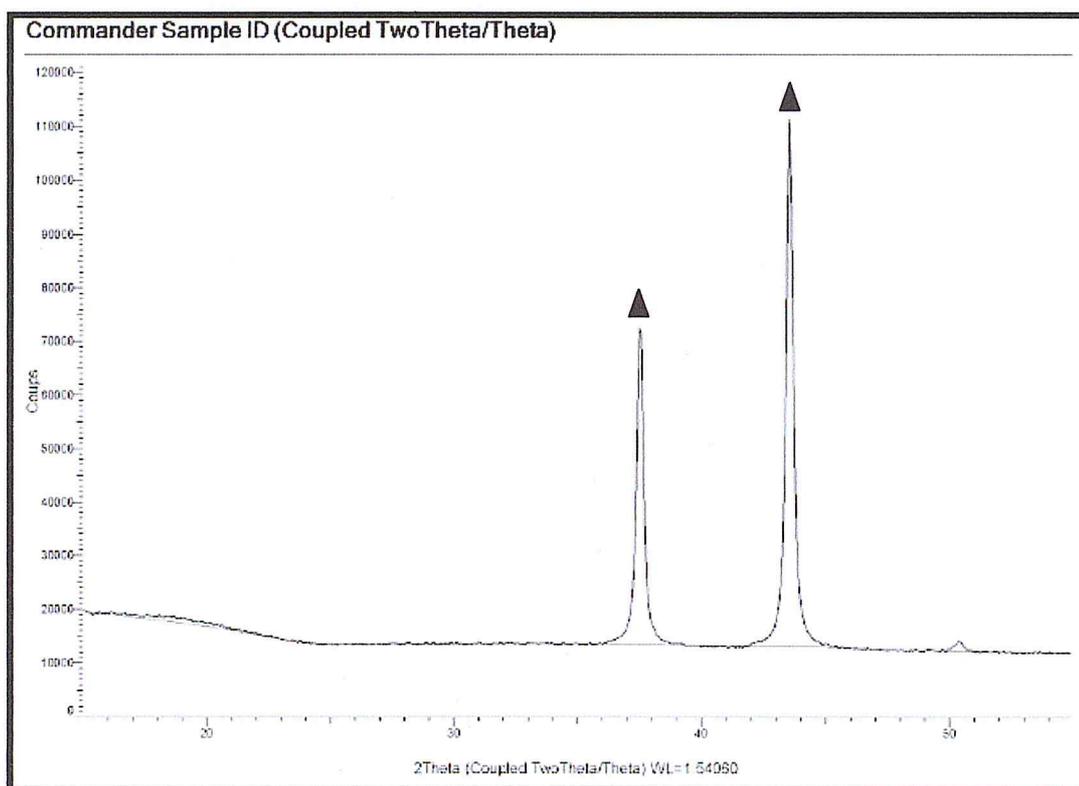
L'analyse DRX a été réalisée avec un appareil **BRUKER, PHASER D2**.

Avant chaque analyse, les échantillons ont été broyés préalablement.

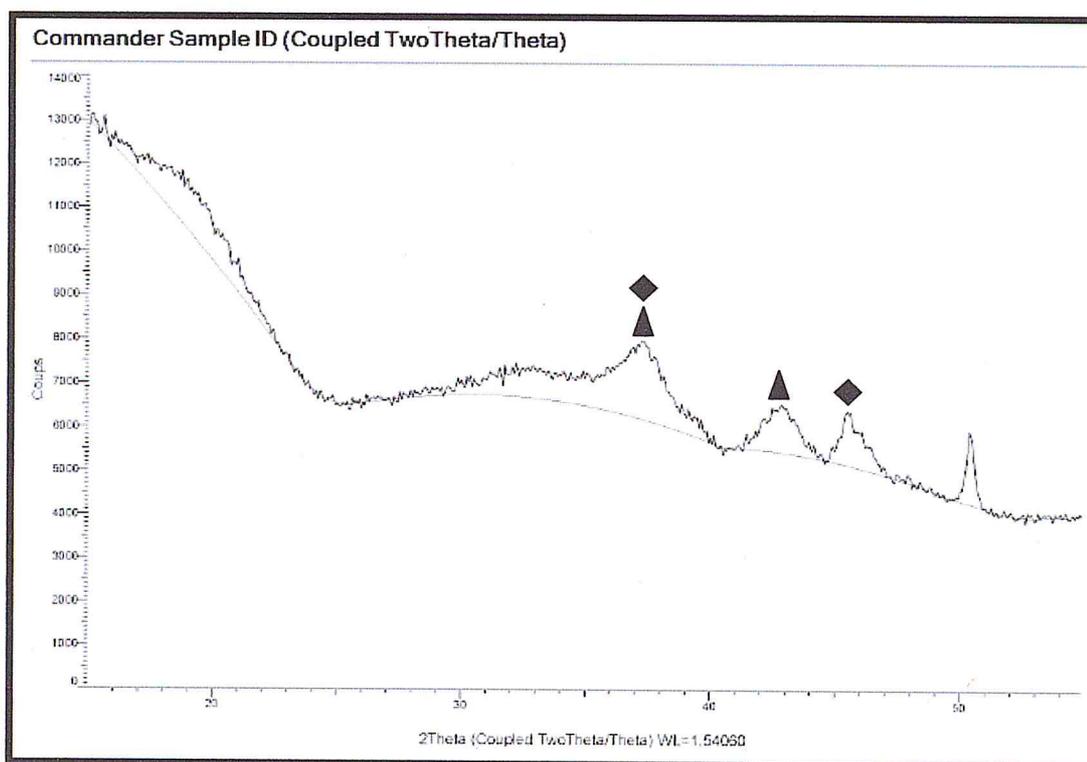
Les résultats de l'analyse radiocristallographique sont représentés sur les figures suivantes.



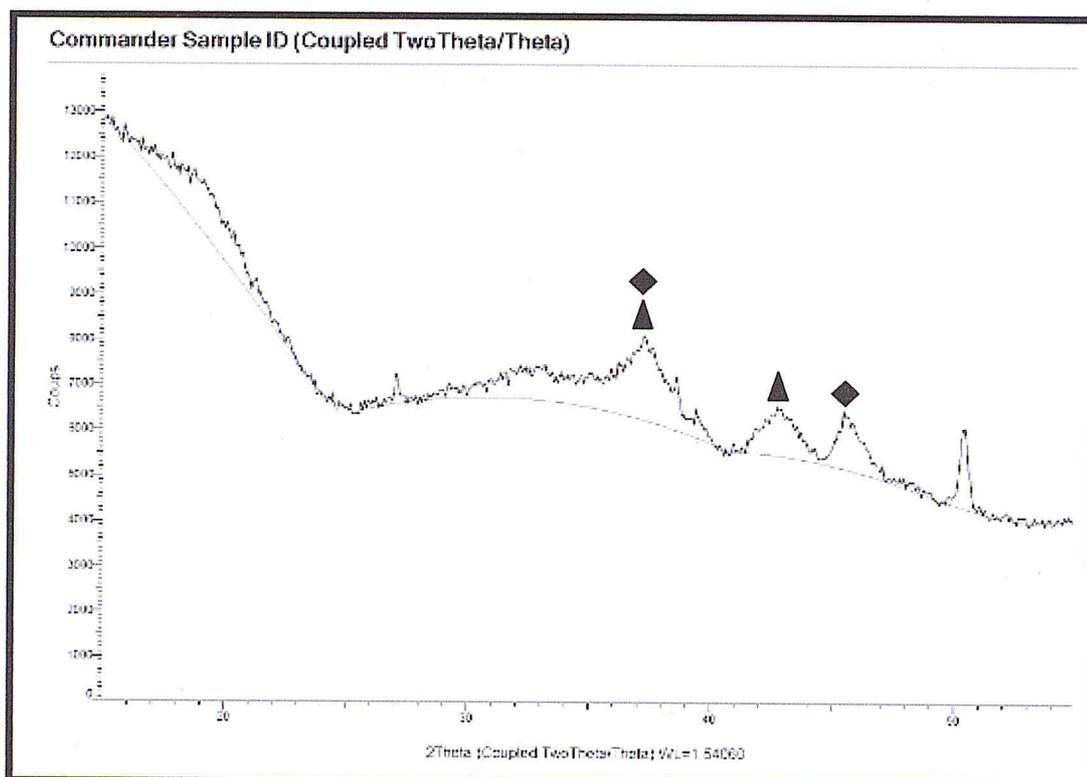
**Figure 9:** Spectre DRX de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur.



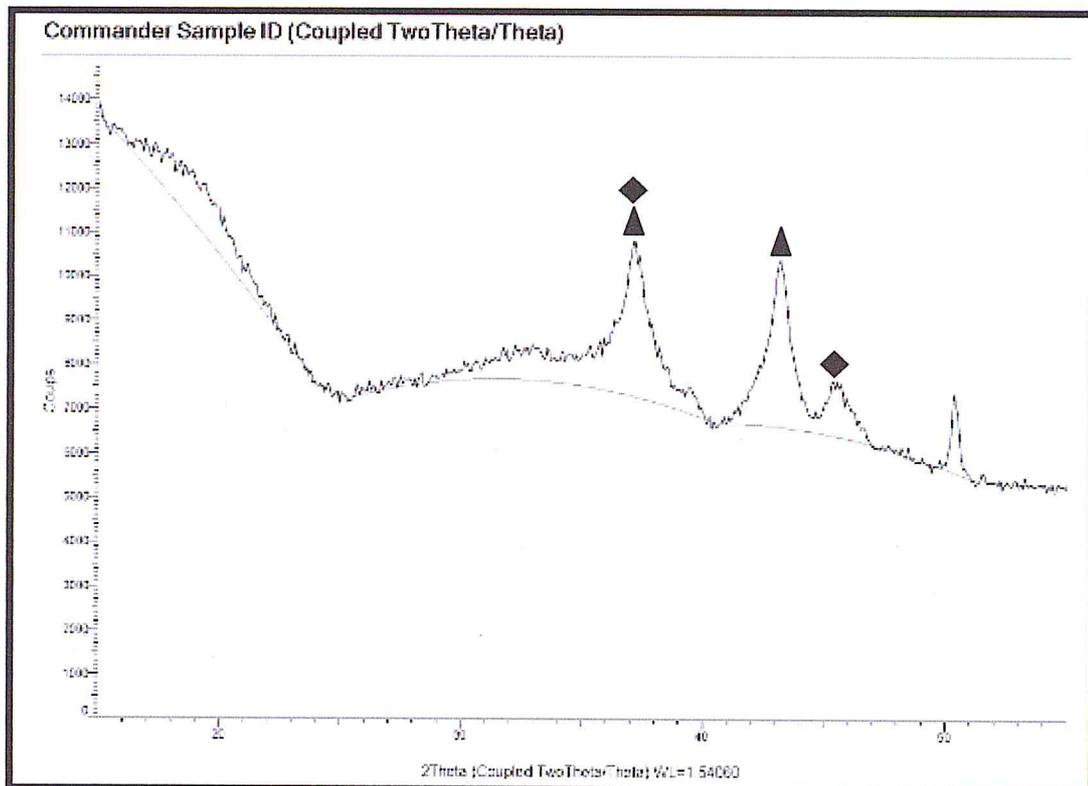
**Figure 10:** Spectre DRX de NiO pur.



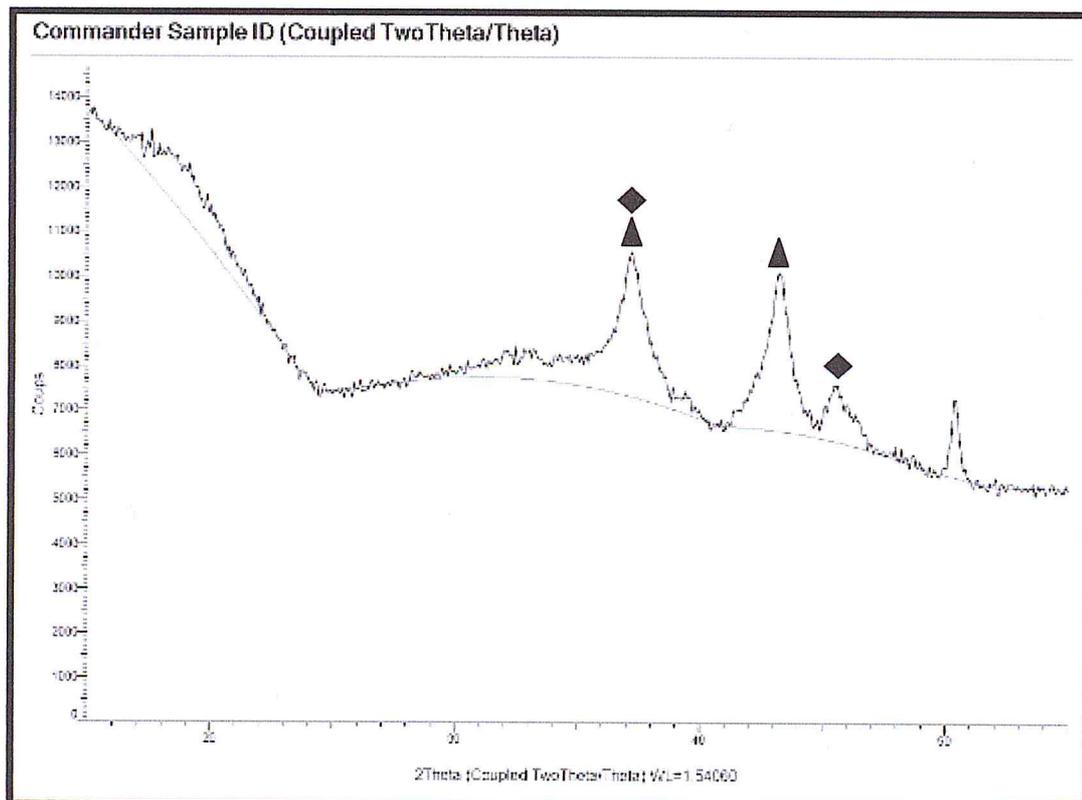
**Figure 11:** Spectre DRX du catalyseur NA1 à 5%Ni préparé par imprégnation classique.



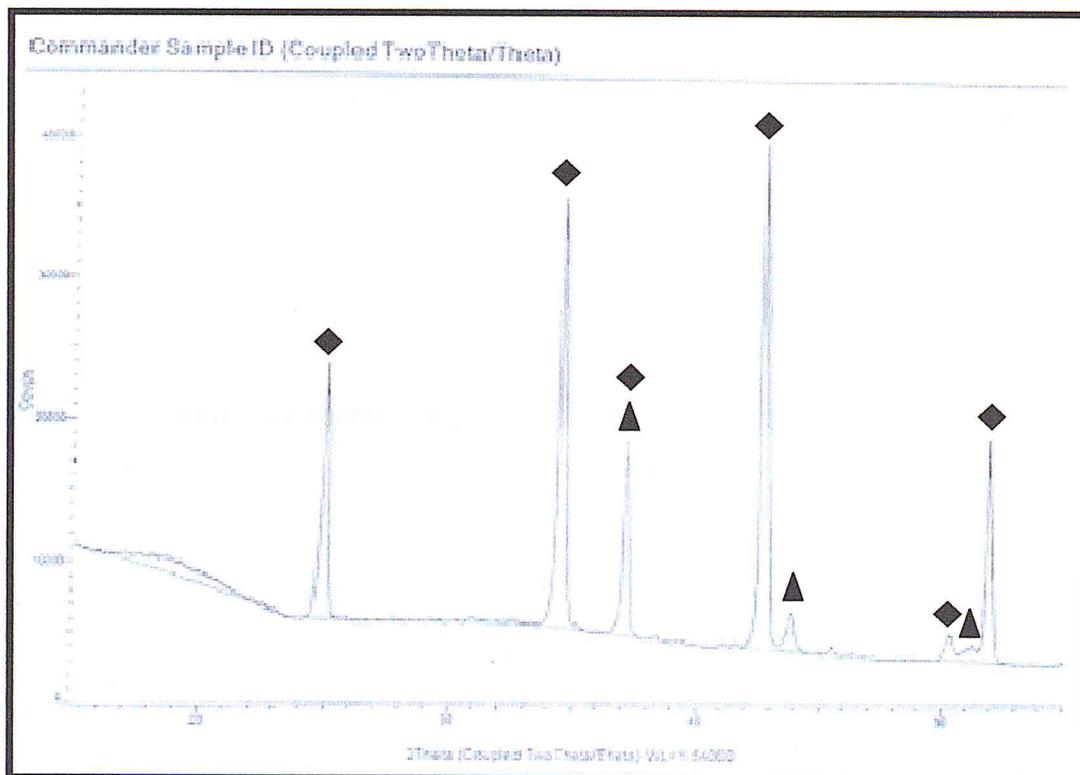
**Figure 12:** Spectre DRX du catalyseur NA'1 à 5%Ni préparé sous ultrasons.



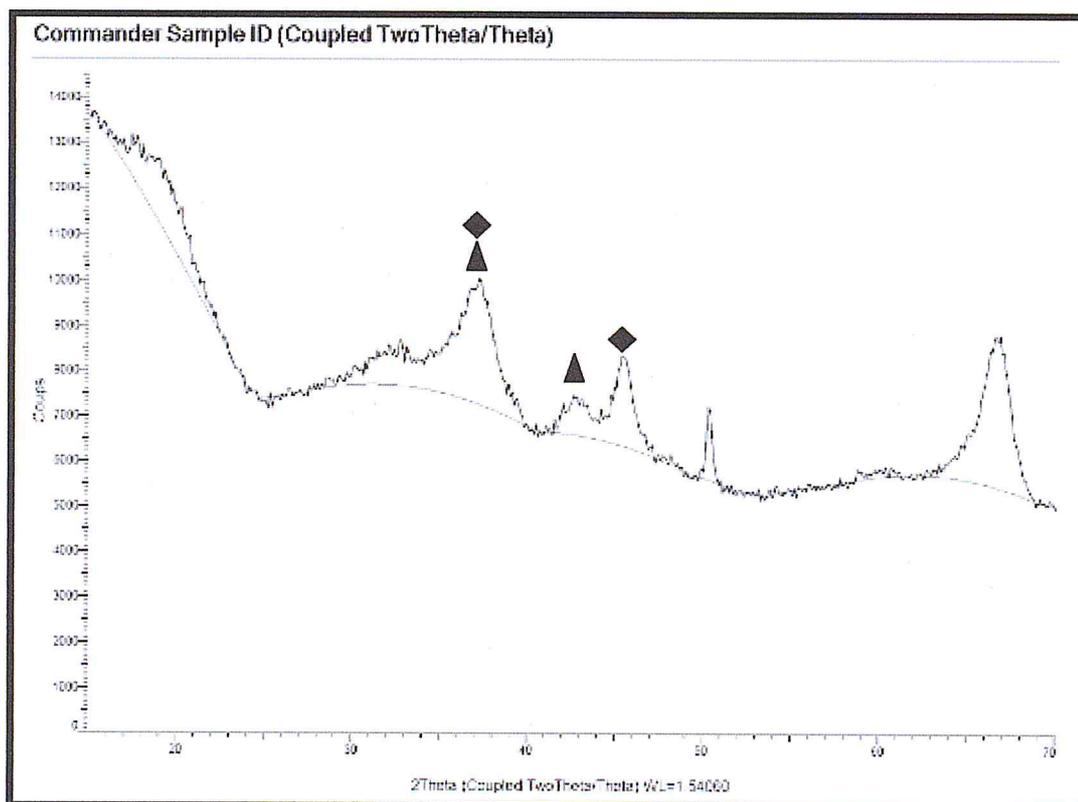
**Figure 13:** Spectre DRX du catalyseur NA2 à 10%Ni préparé par imprégnation classique.



**Figure 14:** Spectre DRX du catalyseur NA'2 à 10% Ni préparé sous ultrasons.



**Figure 15:** Spectre DRX du catalyseur NA3 à 10% Ni préparé par imprégnation classique [10].



**Figure 16:** Spectre DRX du catalyseur NA'3 à 10% Ni préparé sous ultrason.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

▲ NiO      ◆  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Après exploitation des spectres et identification des phases, nous avons regroupé les résultats obtenus dans le tableau 6.

**Tableau 6:** Phases cristallines identifiées pour l'ensemble des solides catalytiques.

Catalyseur	Phase	Valeurs 2 $\theta$
NA1	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 42,7.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27; 37; 39; 42,4; 53.
NA'1	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 42,7.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25; 37; 39; 42,4; 53.
NA2	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 43,17.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25; 37; 39; 42,4; 53.
NA'2	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 43,22.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25; 37; 39; 42,4; 53.
NA3	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 42,9.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25; 37; 39; 42,4; 53.
NA'3	NiO	37(coïncide avec l'alumine); 42,7.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25; 37; 39; 42,4; 53.

Seules les phases NiO et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été détectées par DRX pour l'ensemble des catalyseurs des séries NA et NA'.

### V.5. Taille des cristallites

Nous avons calculé la taille des cristallites «d» à partir du pic le plus intense du spectre DRX par la formule empirique de SCHERRER, que permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100nm. Dans de nombreux cas cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les catalyseurs. De plus elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

La formule empirique de SCHERRER s'écrit :

$$d = K \cdot \lambda / [\beta \cdot \cos(2\theta / 2)]$$

d: Taille moyenne des cristallites.

K: Constante =0,94.

$\lambda = 1,54178\text{\AA}$  : longueur d'onde monochromatique de cuivre.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

$\beta$ : Largeur à mi- hauteur du pic le plus intense en radians.

$2\theta$ : correspond à l'angle de Bragg de diffraction du pic le plus intense.

**Exemple de calcul de la taille de NiO:**

$$d = K.\lambda / [\beta.\cos (2\theta / 2)]$$

Dans le spectre du catalyseur NA1 on a :

$$2\beta = 1.712 \text{ cm}$$

$$1^\circ \longrightarrow 0.50 \text{ cm}$$

$$\beta \longrightarrow 0.856 \text{ cm}$$

$$\beta = \frac{0.856 \times 1}{0.50} = 1.712^\circ$$

On a:

$$1^\circ = 0.0145 \text{ rad} \longrightarrow \beta = 1.712 \times 0.0145 = 0.024824 \text{ rad}$$

$$2\theta = 42.775^\circ \longrightarrow \theta = 21.3875^\circ \times 0.0145 = 0.3101 \text{ rad}$$

$$\cos\theta = \cos 0.3101 = 0.9523$$

$$d = \frac{0.94 \times 1.54178}{0.024824 \times 0.9523} = 61.3 \text{ \AA}$$

$$d = 61.30 \text{ \AA} = 6.13 \text{ nm.}$$

Il est à noter que l'appareil de diffraction des rayons X que nous avons utilisé est doté d'un logiciel EVA qui permet d'accéder directement à la taille des cristallites sans avoir recours à des calculs utilisant la formule empirique

Le tableau 7 regroupe les valeurs des tailles de différentes cristallites de NiO selon la formule empirique et par l'appareil DRX.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

**Tableau 7:** Tailles des particules de NiO.

Catalyseur	d/Formule empirique (nm)	d/ Appareil (nm)
NA1 (5%Ni)	6.13	7.39
NA'1 (5%Ni)	6.02	6.53
NA2 (10%Ni)	11.20	10.64
NA'2 (10%Ni)	10.32	9.81
NA3 (10%Ni)	41.4	41.9
NA'3 (10%Ni)	07.44	07

Les tailles de différentes cristallites calculées selon la formule empirique sont proches de celles données par l'appareil DRX.

Etant donné que les pics relatifs à la phase NiO obtenus pour l'ensemble des catalyseurs sont assez larges, nous ne pouvons estimer correctement par calcul selon la formule empirique de Scherrer la taille des cristallites de NiO. Nous nous référons donc aux valeurs données par l'appareil.

La taille des particules de NiO des catalyseurs préparés par ultrasons sont inférieures à celles obtenues pour les catalyseurs préparés par imprégnation classique hormis pour les catalyseurs NA3 et NA'3 où l'écart est trop important de l'ordre 34 nm.

L'imprégnation classique a conduit à l'agglomération des particules de NiO sur le support.

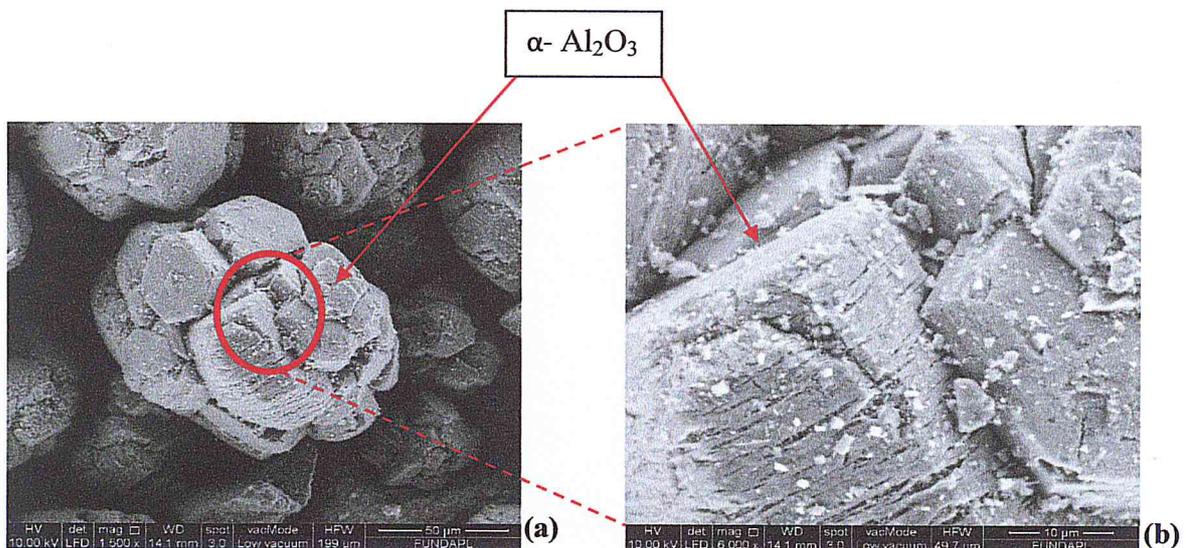
Contrairement à l'imprégnation classique, les petites vibrations induites par l'appareil à ultrasons conduit lors de l'étape d'imprégnation à une agitation plus homogène aussi bien au cœur qu'à la surface de la solution. Cela conduirait lors de l'étape de l'évaporation à une diminution de l'agglomération des particules de NiO à la surface du support. Ce résultat est en faveur d'une meilleure dispersion de ces dernières sur le support.

### V.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage a pour but principal d'identifier les morphologies texturales et la composition chimique superficielle des catalyseurs [7]. Pour cela, nous avons effectué des analyses avec un appareil de type FEI Quanta650 par MEB.

Afin d'éviter d'éventuelles bouchages de l'appareil par la poudre des catalyseurs, nous avons préalablement étalé cette dernière sur une fine couche de silicone ; elle-même étalée sur une plaque de verre.

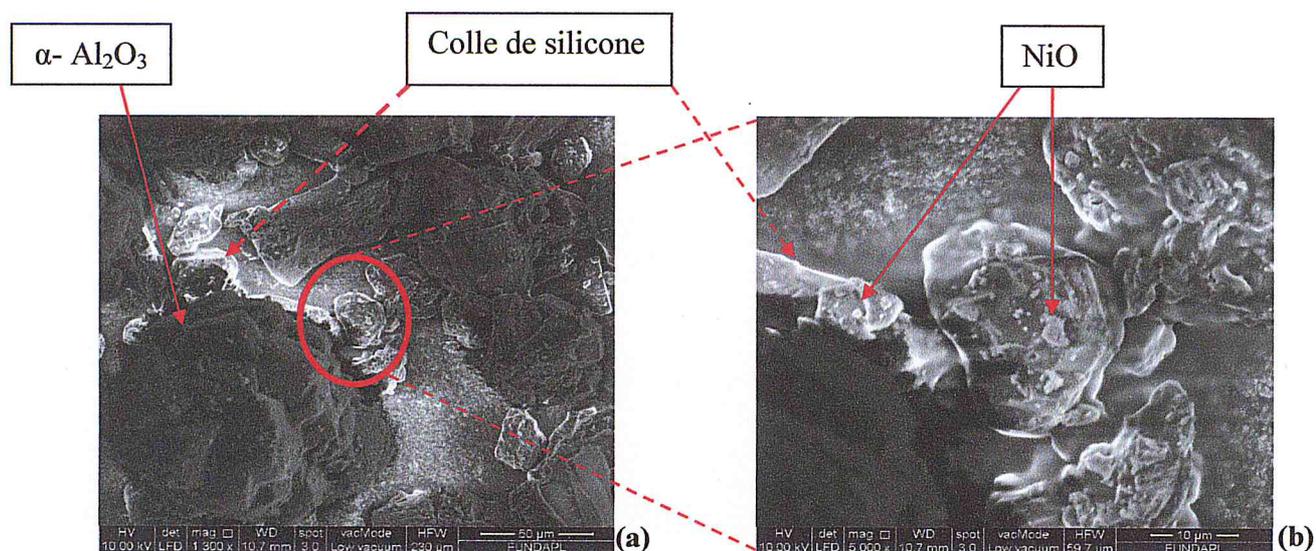
Les différentes micrographies obtenues sont regroupées dans les figures suivantes :



**Figure 17 (a):** Micrographie de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pur.  
**(b) :** Agrandissement de la zone entourée.

D'après les images obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), on observe une morphologie stratifiée en feuillets, caractéristique du support  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [11].

La figure 18 représente les images MEB obtenues sur le catalyseur NA1 à 5 % Ni préparé par imprégnation classique.

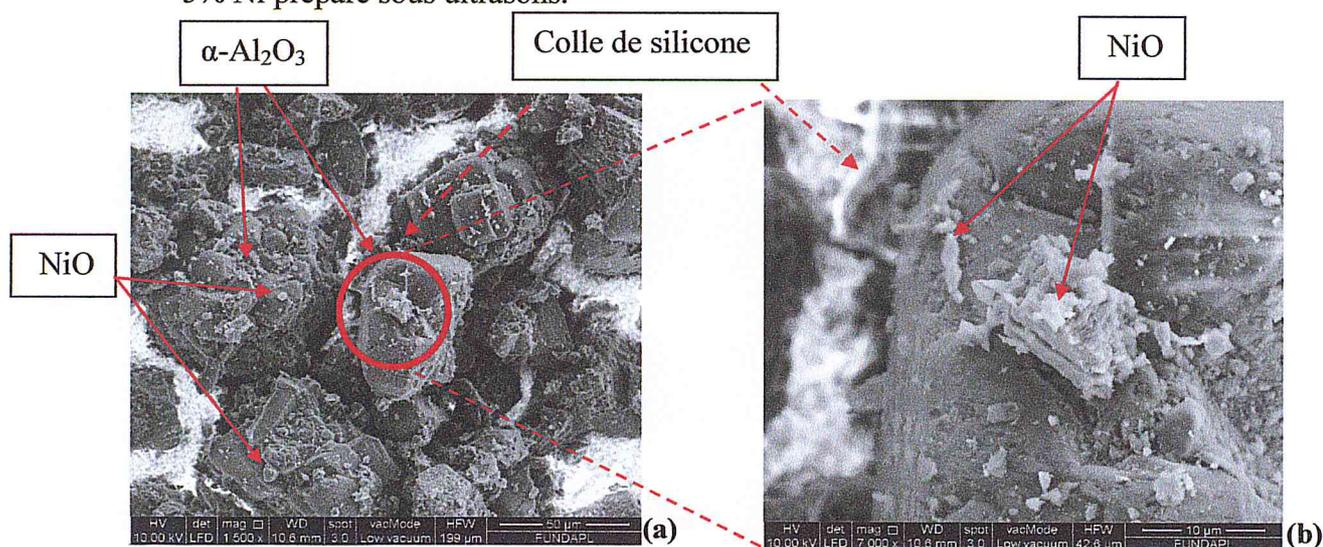


**Figure 18 (a) :** Micrographie réalisée sur le catalyseur NA1 calciné à 500°C.

**(b) :** Agrandissement de la zone entourée.

D'après la Micrographie obtenue et réalisée sur le catalyseur NA1, on observe le support alpha alumine sous forme de blocs stratifiés en forme de feuillets et les particules de NiO agglomérées sur le support.

La Micrographie 19 représente les images MEB obtenues sur le catalyseur NA'1 à 5% Ni préparé sous ultrasons.



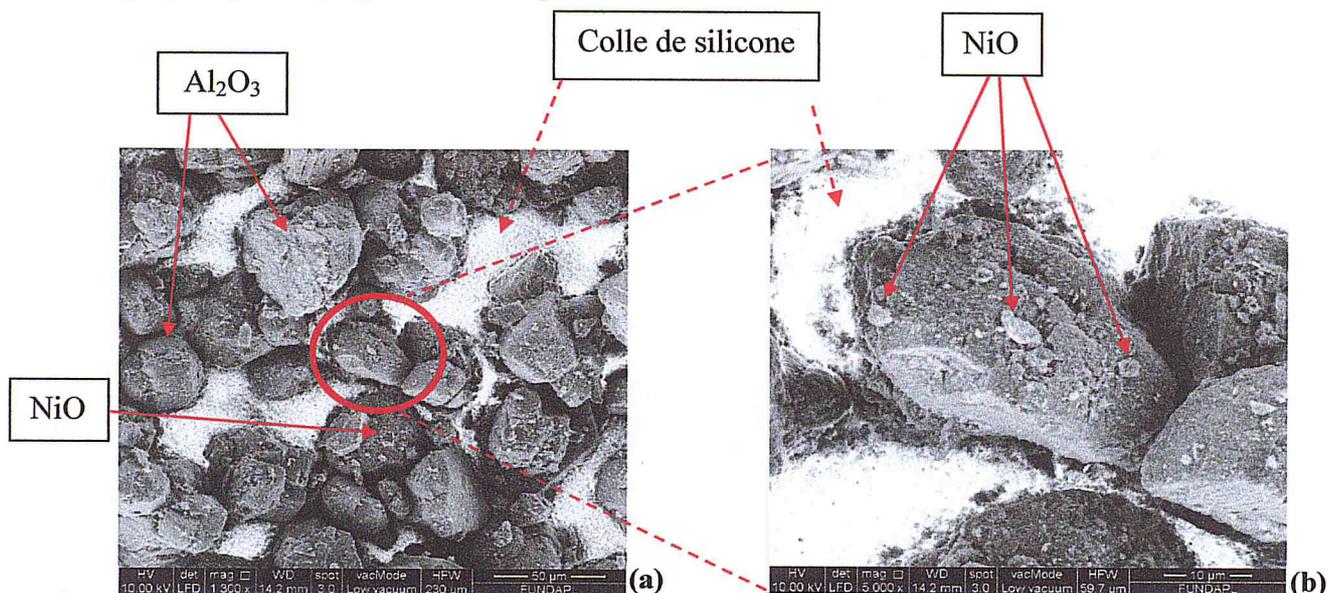
**Figure 19 (a) :** Micrographie du catalyseur NA'1 calciné 500°C.

**(b)** Agrandissement de la zone entourée.

## Chapitre II Préparation et caractérisations des catalyseurs

D'après les images obtenues, on observe des particules de NiO bien dispersées sur l'alumine alpha.

La figure 20 représente les images MEB obtenues sur le catalyseur NA3 à 10%Ni préparé par imprégnation classique.

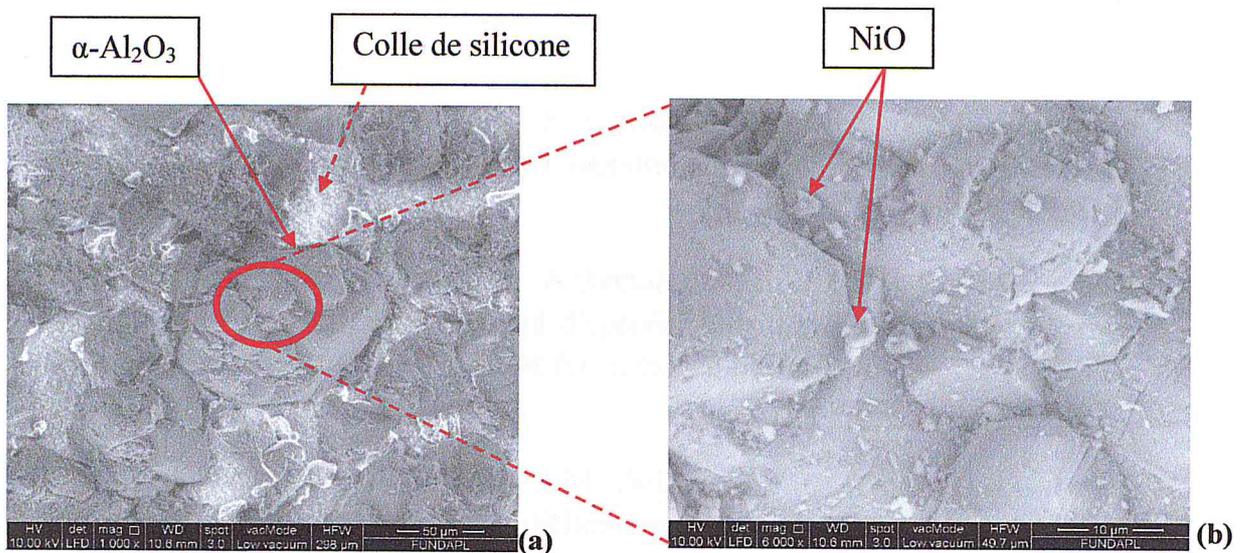


**Figure 20 (a) :** Micrographie du catalyseur NA3 calciné à 700 °C.

**(b):** Agrandissement de la zone entourée.

Sur la figure 20, nous observons la présence de grains attribués à l'alumine alpha avec une forte agglomération des particules de NiO sur le support.

La micrographie 21 obtenue avec le catalyseur NA'3 à 10% Ni préparé par imprégnation sous ultrasons, représente des petites particules de NiO finement dispersées sur le support  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figure 21 (a):** Micrographie du catalyseur NA'3 calciné à 700 °C.  
**(b):** Agrandissement de la zone entourée.

L'agitation en mode vibrations sous ultrasons conduit à des particules d'oxydes de nickel NiO mieux dispersées sur le support alpha alumine contrairement à l'agitation classique en présence d'un barreau magnétique conduisant à leur accumulation.

Des résultats similaires ont été obtenus avec un catalyseur à 10%NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par la méthode d'imprégnation humide combiné à deux modes de séchage : séchage conventionnel et séchage sous micro-ondes [12].

## VI. Conclusion

Nous avons synthétisé deux séries de catalyseurs par imprégnation humide associée à deux modes d'agitation : agitation classique en présence de barreau aimant et agitation sous ondes vibrationnelles à ultrasons.

Les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des différents solides catalytiques ont montré que le mode d'agitation sous ondes vibrationnelles à ultrasons est un facteur influant sur les propriétés texturales et structurales de nos catalyseurs.

L'agitation en mode ultrasons nous a permis d'obtenir de petites particules de NiO bien dispersées à la surface du support.

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail est porté sur l'influence de la méthode de préparation par imprégnation humide avec agitation sous ondes vibrationnelles par ultrasons sur les propriétés physiques structurales et texturales des catalyseurs à base de nickel déposés sur alumine alpha  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$ .

Pour cela nous avons préparé deux séries de solides catalytiques à base de nickel  $x\%NiO/\alpha-Al_2O_3$  ( $x=5,10$ ) avec la méthode d'imprégnation humide couplée à deux types d'agitation : classique et sous ultrasons. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que la Spectroscopie d'absorption Atomique (AAS), la Spectroscopie de Fluorescence X (XRF), la Spectroscopie Infrarouge (FTIR), la Diffraction des Rayons X(DRX), et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées :

- L'analyse par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) montre que les pourcentages massiques en nickel théoriques affirmés sont nettement différents des pourcentages expérimentaux. Ces résultats seraient probablement liés aux mauvaises utilisations de l'appareillage.
- L'analyse par Spectroscopie de Fluorescence X a montré que le pourcentage massique en oxyde de nickel obtenu est proche du pourcentage massique théorique.
- L'analyse par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) a mis nettement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et sont identiques pour les deux séries de catalyseurs.
- L'analyse par Spectroscopie des Rayons X a mis clairement en évidence et comme attendu, les phases NiO et  $\alpha-Al_2O_3$  pour les deux séries de catalyseurs.
- Les tailles des particules obtenues pour les catalyseurs préparés par ultrasons et calculées selon la formule empirique de Debye SCHERRER ou par l'appareil sont inférieures à celles des tailles des particules

obtenues pour les catalyseurs préparés par imprégnation et agitation classique.

- La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) réalisée sur les deux séries de catalyseurs a montré l'existence des particules de NiO bien dispersées sur le support par la méthode ultrasons.

Cette étude a montré l'intérêt de l'utilisation d'un ultrason pendant l'étape d'agitation. La cavitation ultrasonique génère durant l'étape d'imprégnation, des forces de cisaillement élevé qui cassent les agglomérats des particules avec une meilleure dispersion à la surface. Les résultats des propriétés physiques obtenus sont fort intéressants et auraient leur impact sur la réactivité catalytique en reformage du méthane à la vapeur d'eau.

### **Perspective du travail**

- Cette nouvelle voie de préparation des catalyseurs NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettrait de rendre la réaction de reformage du méthane moins coûteuse on contribuant à réduire les arrêts techniques fréquents des installations industrielles par bouchage lié au dépôt de coke.
- Cette piste est particulièrement intéressante et mérite d'être développer d'une manière plus approfondi.

*Annexes*

*Techniques et procédures*

## I. Introduction

Dans cette partie, nous considérons tous les produits utilisés pour la préparation des différents catalyseurs, ainsi que les techniques d'analyse physico-chimiques utilisées pour la caractérisation de ces solides comme la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), la Spectroscopie de Fluorescence X (XRF), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des Rayons X (DRX), et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

## II. Produits utilisés

Le tableau 1 récapitule l'ensemble des produits utilisés lors de nos préparations

**Tableau 1 : Produits utilisés**

Produits	Formule	Pureté (%)
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98
Oxyde d'alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-

## III. Techniques de caractérisations

### III.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La Spectrométrie d'absorption Atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955).

La SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

- **Principe de la méthode**

La Spectrométrie d'absorption Atomique (SAA) consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les

longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence  $F$  bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence  $F$ . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

Une spectrophotométrie mesure l'absorbance  $A$  (grandeur sans unité) d'une solution diluée colorée contenue dans une cuve.

La relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est présentée sous la forme :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l c$$

$A$  est l'absorbance ou densité optique.

Cette loi est estimée lorsque la solution est de concentration inférieure à :  $c < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$\epsilon$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) est une caractéristique de la molécule. Plus  $\epsilon$  sera grand, plus la solution absorbe.

«  $l$  » est l'épaisseur de la cuve (cm) et  $C$  la concentration de la solution (mol/L).

### III.2. Spectroscopie de Fluorescence X (XRF)

La Spectrométrie de Fluorescence X est une technique d'analyse qui permet de déterminer la composition en pourcentage massique des oxydes métalliques constituant le catalyseur.

des absorbances permet d'en effectuer 1 dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériaux.

### III.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des Rayons X elle constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

- **Principe de la méthode**

La diffraction des Rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode  $\theta / 2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

$d_{hkl}$ : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

$\theta$ : Angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

$\lambda$ : Longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n: Ordre de la diffraction.

### III.5. Taille des particules

La taille de cristallite  $d$  a été estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic ( $\beta$ ) le plus intense du spectre DRX, par la loi empirique de Bragg.

$$d = 0.94 \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

$\theta$  : correspond à l'angle de diffraction du spectre le plus intense.

$\beta$  (rad) : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense.

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$  : longueur d'onde monochromatique de cuivre.

### III.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a pour but principal d'identifier les morphologies texturales et la composition chimique superficielle des catalyseurs.

- **Principe de la méthode**

En Microscopie Electronique à Balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger et rayons X. La détection (synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnements permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, les informations apportées par cette image dépendant de l'émission détectée.